Eva-Elisabeth Wille

MECHANISTISCHE ^{19}F-NMR-STUDIEN DER KORRELIERTEN ROTATIONEN IN PYRAMIDALEN TRIARYLMODELL-VERBINDUNGEN

Diss. München
1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544308_0005

MECHANISTISCHE ^{19}F-NMR-STUDIEN DER KORRELIERTEN ROTATIONEN IN PYRAMIDALEN TRIARYLMODELLVERBINDUNGEN

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Eva-Elisabeth Wille

aus

München

1983

1. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Binsch

2. Berichterstatter: Prof.Dr.R.Knorr

Tag der mündlichen Prüfung: 03.06.1983

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

You know my methods,
Apply them.
(Sir A.C.Doyle, 1859 - 1930)

Gerne danke ich meinem Lehrer für das mir entgegengebrachte Vertrauen und seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten.

Allen, die auf ihre Weise zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön ausgesprochen:

- den Arbeitskreismitgliedern - besonders David S. Stephenson - für die Diskussionsbereitschaft und die Hilfe bei der Bewältigung so mancher Probleme;
- den Forschungspraktikanten Nikolaus Luckner, Markus Eiswirth, Kyunglae Park und Peter Mair für ihre Unterstützung;
- Herrn R. Seidl für die schnell und zuverlässig registrierten Massenspektren;
- Herrn H. Schulz für die prompte Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber für die gute Zusammenarbeit mit dem physikalischen Labor;
- Herrn S. Kundu für die freundlichen Dienste bei der Spektrenaufnahme;
- Frau R. Wiedenhofer für ihre Hilfe bei der Reinschrift des Manuskripts.

Diese Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Gerhard Binsch

im Institut für Organische Chemie der Universität München

durchgeführt.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	*Einleitung und Problemstellung*	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	5
2.	*Synthese und Charakterisierung o-CHF_2-substituierter Arylverbindungen*	8
2.1	1-Brom-2,6-bis(difluormethyl)benzol (8)	9
2.2	Derivate des Phosphors	10
2.3	Derivate des Arsens	23
2.4	Derivate des Antimons	29
3.	*Mechanismen korrelierter Rotationen o-CHF_2-substituierter Triarylverbindungen und deren NMR-spektroskopische Konsequenzen*	34
3.1	Analyse der statischen ^{19}F-NMR-Spektren	34
3.2	Gruppen- und graphentheoretische Analyse der einzelnen Mechanismen	37
4.	*Dynamische Analyse sechsfach o-CHF_2-substituierter Triarylverbindungen*	59
4.1	Iterative Linienformanalyse mit DNMR5	59
4.2	Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsan (11)	66
4.3	Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsanoxid (14)	75
4.4	Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]phosphanoxid (13)	87
4.5	Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]stiban (12)	97

4.6 Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]phosphan (10) 111

5. *Diskussion und Interpretation der Aktivierungsparameter* 122

6. *Sechsfach m-substituierte Triarylverbindungen* 136

6.1 Synthese und Charakterisierung 137

6.1.1 1-Brom-3,5-bis(difluormethyl)benzol (37) 137

6.1.2 Derivate des Phosphors 139

6.1.3 Derivate des Methans 141

6.2 Diskussion der ^{19}F-NMR-Spektren 144

7. [illegible] 147

chemischem Austausch

7.1 Quantenmechanische Formulierung 149

7.2 Berechnung der Magnetisierungstransfer-Experimente an CHF_2-substituierten Modellverbindungen mit SPICE 159

EXPERIMENTELLER TEIL

8. *Messungen* 176

8.1 NMR-spektroskopische Messungen 176

8.2 Massen- und IR-spektroskopische sowie GC-, HPLC- und C,H-analytische Untersuchungen 179

9. *Präparative Methodik, Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien* 180

10. *Darstellung von 2,6- und 3,5-Bis(difluormethyl)-substituiertem Brombenzol* (8) *und* (37) 182

10.1 1-Brom-2,6-bis(difluormethyl)benzol (8) 182

10.2 1-Brom-3,5-bis(difluormethyl)benzol (37) 186

11. *Sechsfach o-substituierte Triarylverbindungen* 190

11.1 Derivate des Phosphors 190

11.2 Derivate des Arsens 192

11.3 Derivate des Antimons 194

11.4 Erfolglose Umsetzungen 196

12. *Sechsfach m-substituierte Triarylverbindungen* 197

12.1 Derivate des Phosphors 197

12.2 Derivate des Methans 200

12.3 Erfolglose Umsetzungen 206

Zusammenfassung 209

Literaturverzeichnis und Fußnoten 212

1. *Einleitung und Problemstellung*

1.1 [illegible]

Intramolekulare Geschwindigkeitsprozesse, insbesondere die durch gehinderte Rotation um formale Einfachbindungen ablaufenden konformativen Umwandlungen, sind normalerweise durch die Spezifikation des rotierenden Restes und die Angabe der Energieschwellen eindeutig charakterisiert. Befinden sich mehrere gleichartige oder ähnliche rotierende Gruppen im selben Molekül, kann die Bewegung jeder einzelnen im allgemeinen unabhängig von den restlichen erfolgen. Man kann sich jedoch Ausnahmesituationen vorstellen, bei denen die rotierenden Gruppen wie Zahnräder ineinandergreifen. In solchen Fällen interessiert außer den Barrieren auch die *zeitliche Korrelation* der Bewegungen, letzten Endes also deren präziser Mechanismus.

Ein derartiger Zahnradeffekt ist naturgemäß dann zu erwarten, wenn die rotierenden Gruppen räumlich benachbart sind. Unter diesem Gesichtspunkt sind in den letzten Jahren vor allem Polyarylverbindungen des Typs Ar_2ZL_2, $Ar_2Z{=}L$, Ar_3Z, Ar_3ZL und Ar_4Z theoretisch und experimentell untersucht worden [1-3]. In diesen allgemeinen Formeln bedeutet Z ein geeignetes Zentralatom wie z.B. Kohlenstoff, Silizium, Phosphor oder Schwefel und L ein freies Elektronenpaar, ein atomarer Ligand oder auch eine kompliziertere Gruppe wie

etwa in $Ar_2C=C(OH)Ar$. Die einzige zuverlässige experimentelle Methode zum Studium korrelierter Bewegungen in Molekülen ist die dynamische NMR-Spektroskopie [4]. Die vorliegende Arbeit befaßt sich in erster Linie mit ^{19}F-NMR-Untersuchungen an geeignet gewählten Modellverbindungen des Typs Ar_3ZL.

Erstmals berichteten *Rieker* und *Kessler* [5] 1969 über sterisch gehinderte Rotationen um σ-Bindungen im sechsfach *o*-methoxysubstituierten Triphenylmethan und den Trimesitylderivaten des Phosphors und Arsens. Die Aktivierungsbarriere am Koaleszenzpunkt wurde aus der Verschiebungsdifferenz zwischen den Singuletts der austauschenden Methylgruppen bestimmt [6]. Daß diese Barriere einem möglicherweise für alle Vertreter des Ar_3ZL-Typs charakteristischen Stereoisomerisierungs-Mechanismus zugeordnet werden könnte, blieb in dieser Arbeit unerwähnt. In den folgenden Jahren veröffentlichte vor allem die Arbeitsgruppe um *Mislow* eine Reihe von Publikationen, in denen für unterschiedlich arylsubstituierte Vertreter der eingangs erwähnten Grundkörper eine systematische, auf Gruppen- und Graphentheorie basierende Analyse aller denkbaren Stereoisomeren einschließlich ihrer Stereoisomerisierungen entwickelt wurde [1,7]. Die Auswertung zahlreicher NMR-Studien und systematischer Kraftfeldrechnungen [8] an unsymmetrischen methyl- und methoxysubstituierten Phenyl-, Naphthyl- und Anthrylverbindungen favorisierte das

Vorliegen der chiralen C_3-Propellerkonfigurationen 1 und 1' in Lösung, was bereits für den kristallinen Zustand durch Röntgenstrukturanalysen [9] sowie in der Gasphase durch Elektronenbeugungsexperimente abgesichert worden war [10].

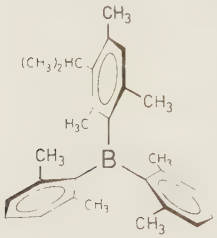
1

1'

Aus der Vielzahl der möglichen Umwandlungsmechanismen schien der "Zwei-Ring-Flip"-Mechanismus [11], dessen idealisierten Übergangszustand Abb. 1 zeigt, einen besonderen Vorzug zu genießen. Ihm wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kraftfeldrechnungen [8] die niedrigste Energiebarriere zugewiesen.

Abb. 1. Idealisierter Übergangszustand des "Zwei-Ring-Flip"-Mechanismus

Als überzeugendster experimenteller Befund ist die ^{1}H-DNMR-Studie des unsymmetrisch substituierten Triarylborans 2 anzuführen [12]. Obwohl diese Verbindung der Ar_3Z-Klasse angehört, deren Grundkörper 3 folglich D_3-Symmetrie aufweist, erschien es nicht unrealistisch [9a], dieses Resultat auf den Mechanismus der korrelierten intramolekularen Rotation in Verbindungen des pyramidalen Ar_3ZL-Typs zu übertragen.



2

3

Bei genauerem Studium der *Mislow*schen Argumentation [12] stellt man fest, daß das gleichzeitige Auftreten von Alternativmechanismen ausgeklammert wurde und daß die entsprechenden NMR-Spektren nur qualitativ oder grob halbquantitativ ausgewertet wurden; zumindest werden theoretisch berechnete Spektren für die Alternativmechanismen nicht abgebildet. Ebenso vermißt man einen Hinweis, daß bei der Linienformanalyse im Koaleszenzbereich denkbare Mischungen z.B. verschiedener "Zwei-Ring-Flip"-Mechanismen Berücksichtigung gefunden haben.

Von verschiedenen Autoren wurden zahlreiche Modellverbindungen synthetisiert, deren 60- und 100-MHz-^{1}H-NMR-Spektren jedoch keine eindeutige Mechanismusaufklärung erlaubten, sei es als Folge zufälliger Isochronie diastereotoper Gruppen oder durch Unsicherheiten bei der Signalzuordnung [7d,9c,9e,13]. Letztlich scheiterte die zweifelsfreie Mechanismuszuordnung an den zu geringen Verschiebungsdifferenzen im Signalbereich der CH_3- und OCH_3-Protonen und am Fehlen eines automatischen Analysenprogramms, das die optimale Anpassung des für beliebige Mechanismen und deren Kombinationen synthetisierten Kurvenzugs an das experimentelle Spektrum intern auf iterativem Weg ermöglicht.

1.2 *Problemstellung*

Selbst wenn man die Beweiskraft der mit unsymmetrisch substituierten Derivaten gewonnenen experimentellen Befunde akzeptiert, muß die Übertragung auf den natürlich vor allem interessierenden Ar_3ZL-Grundtyp mit drei symmetrisch substituierten, identischen Phenylresten stets eine Extrapolation bleiben. Der vorliegenden Arbeit liegt die Idee zugrunde, daß durch gezielten Einbau diastereotoper Sondengruppen in das Ar_3ZL-Gerüst der direkte experimentelle Beleg für den Mechanismus der korrelierten Arylrotation erbracht werden kann. Führt man prochirale CU_2V-Substituenten in alle *o*- oder *m*-Positionen ein, erwartet man für den Fall langsamer

Rotation vier verschiedene chemische Verschiebungen für die Sondengruppen U, vorausgesetzt, das Molekül Ar_3ZL nimmt in Lösung tatsächlich die chirale C_3-Gleichgewichtskonformation ein [4]. Sowohl die beiden *o*- oder *m*-CU_2V-Substituenten eines Arylrests als auch die individuellen Sondengruppen U eines Substituenten stehen in diastereotoper Beziehung zueinander. Auf diese Weise werden die beiden Elementarprozesse, aus deren Kombinationen die einzelnen Mechanismen bestehen, unterscheidbar. Es sind dies die 180°-Rotation eines Phenylrings, bei der die proximal zu L stehenden CU_2V-Substituenten mit den distal befindlichen austauschen, und die Rotation um etwa 90°, die bei synchronem Drehen aller drei Ringe die Helixumkehr (Enantiomerisierung) bewirkt. In Abschnitt 3 wird gezeigt, daß es mit diesen 12 U-Gruppen prinzipiell möglich ist, zwischen allen zur Diskussion stehenden Permutationsmechanismen zu unterscheiden.

Um in der Praxis eine realistische Chance für eine erfolgreiche DNMR-Analyse bei Verbindungen der Ar_3ZL-Gruppe zu haben, scheidet z.B. eine Isopropylgruppe von vornherein aus. Man benötigt einen NMR-Sondenkern mit großem Verschiebungsbereich, großer NMR-Nachweisempfindlichkeit und hoher Sensibilität bezüglich der intramolekularen *van-der-Waals*-Wechselwirkungen. Die hier geforderten Bedingungen entsprechen dem Steckbrief der CHF_2-Gruppe [14]!

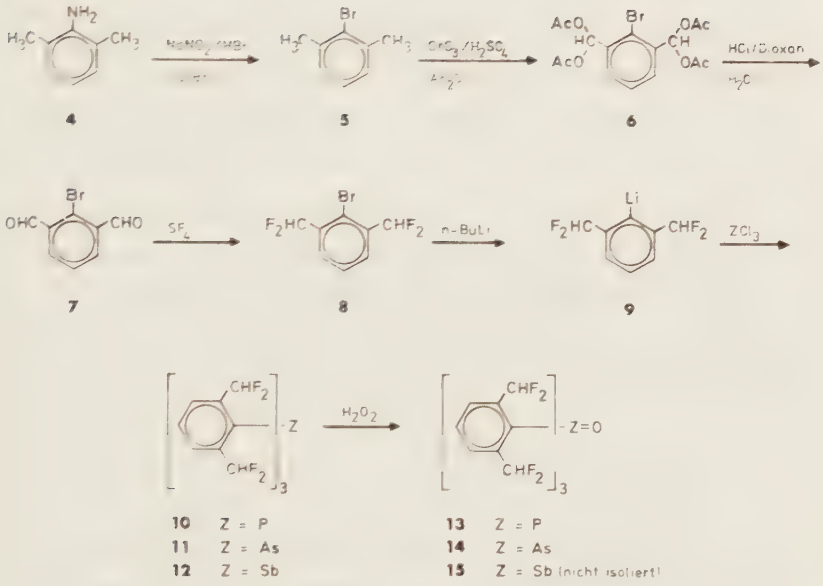
Zunächst galt es, eine Serie von sechsfach *o*- und/oder *m*-substituierten Modellverbindungen des Ar_3ZL-Typs herzustellen und die Analyse der statischen ^{19}F-NMR-Tieftemperaturspektren zu betreiben. Die Voraussetzung für die Interpretation der austauschverbreiterten Spektren hat die auf der Gruppen- und Graphentheorie basierende Analyse aller denkbaren Stereoisomerisierungen sowie deren ^{19}F-NMR-spektroskopischen Konsequenzen zu bilden. Es war auch zu erwarten, daß die Kalkulation der Spektren im Koaleszenzbereich nicht mit den herkömmlichen, z.B. im Arbeitskreis von *Mislow* verwendeten Syntheseprogrammen bewältigt werden konnte. Denn unabhängig davon, daß der Möglichkeit von Mechanismusmischung Rechnung getragen werden muß, kompliziert die Spinkopplung innerhalb der CHF_2-Gruppen und die zunächst nicht eindeutige Verschiebungszuordnung die Interpretation der austauschverbreiterten Spektren. Nur mit Hilfe des in unserem Arbeitskreis entwickelten iterativ und weitgehend automatisiert arbeitenden Analysenprogramms DNMR5 [15] erschien eine erfolgreiche Bearbeitung des oben skizzierten Problems in greifbare Nähe zu rücken [16].

2. *Synthese und Charakterisierung o-CHF_2-substituierter Arylverbindungen*

Die Tatsache, daß für F- und H-Atome ähnliche *van-der-Waals*-Radien gelten (1.2 bzw. 1.35 A) [17], erleichtert die Abschätzung der Aktivierungsbarrieren CHF_2-substituierter Vertreter des Ar_3ZL-Typs und damit auch die Entscheidung hinsichtlich der Natur von Z und L. Laut Literatur koaleszieren die CH_3-Signale 2,6-substituierter Triarylderivate des Phosphors und Arsens in einem NMR-spektroskopisch bequem zugänglichen Temperaturbereich; die Rotationsbarrieren variieren zwischen 8.8 und 13.8 kcal/mol [2d,5a,18]. Für die Auswahl der sechsfach *o*-substituierten Arylderivate des Phosphors, Arsens und Antimons als Modellverbindungen sprach auch, daß die "Gefahr" der Inversion am Zentralatom auszuschließen ist [19]; nicht zuletzt sind für *o*-Substituenten größere differentielle Effekte. zu erwarten als für die vom Zentralatom weiter entfernten *m*-Substituenten.

Die zu den sechs Modellverbindungen führenden Reaktionen sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Schema 1



4 5 6 7 8 9

10 Z = P
11 Z = As
12 Z = Sb

13 Z = P
14 Z = As
15 Z = Sb (nicht isoliert)

2.1 *1-Brom-2,6-bis(difluormethyl)benzol* (8)

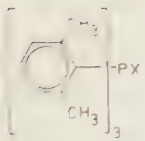
Ausgehend von 2,6-Dimethylanilin (4) wurde in einer vierstufigen Synthese der zweifach *o*-CHF_2-substituierte Ligand hergestellt (vergl. Schema 1). Auf analogem Weg synthetisierte man 1970 im Eastern Research Laboratory der Dow Chemical Company *p*- und *m*-Difluormethylbrombenzol [14]. Die genaue Beschreibung der Standardreaktionen, der Reinigungsoperationen und der Fluorierungsapparatur ist dem

experimentellen Teil zu entnehmen.

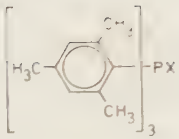
Bezogen auf eingesetztes 1-Brom-2,6-dimethylbenzol (5) betrug die Ausbeute an 8 25%. Die Konstitution dieser neuen Verbindung wird durch die analytischen Daten, das Massenspektrum und das ^{1}H-NMR-Spektrum belegt. Letzteres zeigt bei δ 6.88 ein zwei Protonen entsprechendes Triplett mit J = 54.5 Hz und im Bereich der aromatischen Wasserstoffe das Muster eines AB_2-Typs. Im ^{19}F-NMR-Spektrum findet man bei δ -115.35 (-10854.9 Hz) ein Dublett mit der für die CHF_2-Gruppe typischen $^{2}J_{HF}$-Kopplung von 54.5 Hz [20].

2.2 *Derivate des Phosphors*

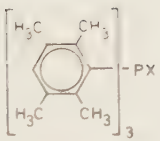
Alle bisher beschriebenen Synthesen der sterisch anspruchsvollen 2,6-methylsubstituierten Triarylphosphane 16-18 verliefen über Na- oder Mg-organische Zwischenstufen, wobei die *Grignard*-Methode meistens bessere Ausbeuten lieferte [21]. Über die Möglichkeit des Halogen-Metall-Austausches mit n-Butyllithium bei sterisch derartig anspruchsvollen Reaktionen liegen keine Literaturbefunde vor. Eigene Versuche ergaben, daß diese Methode auch in kleineren Maßstäben durchgeführt werden kann, was sich als sehr vorteilhaft erwies, da der Ligand 8 nur auf kostspieligem und zeitraubendem Weg zugänglich ist.



16, 19



17, 20



18, 21

	Y
16 - 18	<:
19 - 21	=O

Entsprechend Schema 1 wurde das Phosphanderivat 10 durch Zugabe von Phosphortrichlorid zu der in situ erzeugten Lithiumverbindung 9 erhalten. Da man davon ausgehen kann, daß der Halogen-Metall-Austausch nur unvollständig abläuft, wurde das Molverhältnis von n-Butyllithium:Ligand:Phosphortrichlorid wie 4:4:1 gewählt [22]. Die besten Ausbeuten erhielt man in einem Lösungsmittelgemisch aus Ether/n-Hexan (2:3) bei Reaktionszeiten von 1.5 Stunden bei -40°C für die Lithiierungsreaktion und 18 Stunden für die Umsetzung mit Phosphortrichlorid. Etwa zu erwartende Konkurrenzreaktionen wie die Metallierung der CHF_2-Gruppe (α-Lithiierung) [23] wurden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Offensichtlich beschleunigen die zum Substitutionsort *o*-ständigen CHF_2-Gruppen durch ihren -I-Effekt den Halogen-Metall-Austausch [24]. Für die CF_3-Gruppe findet man diesen Substituenteneffekt im Fall der Lithiierungsreaktion mehrfach in der Literatur beschrieben [25,26].

Analysenreines 10 wurde schließlich nach mehrfachem Umkristallisieren und Säulenchromatographie in 2proz. Ausbeute erhalten. Ein Blick in die Literatur lehrt, daß Reinigungsprobleme und die damit verbundenen geringen Ausbeuten für die Substanzklasse der hochsubstituierten Tri- und Tetraarylverbindungen typisch sind [21c,d]. *Mislow* und Mitarbeiter synthetisierten Trimesitylphosphan (17) in einer Ausbeute von 4% ohne Angabe von NMR-Daten und *Kessler* erwähnte 1969, daß es nicht gelang, reines 17 für ^{1}H-NMR-Untersuchungen herzustellen [5a]. Bewahrt man eine Lösung von 10 in Aceton-d_6 mehrere Stunden bei Raumtemperatur und unter Luftausschluß auf, so beobachtet man im ^{19}F-NMR-Spektrum neue, nicht identifizierbare Signale. Denkbar ist, daß es über einen nucleophilen Angriff des Phosphors an der CHF_2-Gruppe zur Bildung dimerer Einheiten (Phosphoniumsalze ?) kommt. Mit dieser Hypothese im Einklang steht die Tatsache, daß auch das später zu besprechende Arsan 11 eine analoge Veränderung erleidet, die dort aber sehr viel langsamer abläuft, während die Antimonverbindung 12 und die Oxide 13 und 14 völlig stabil sind.

Die Synthese von ^{19}F-NMR-spektroskopisch reinem [27] Phosphanoxid 13 gestaltete sich problematisch. Wie auch in der Literatur angegeben, gelingt die Oxidation der sterisch ähnlich anspruchsvollen Verbindungen 19 und 21 erst bei höheren Temperaturen in guten Ausbeuten [21a]. Unter diesen

Bedingungen zersetzt sich jedoch wie oben beschrieben die CHF_2-substituierte Ausgangsverbindung 10. Reines 13 wurde schließlich nach mehrtägigem Stehenlassen einer Wasserstoffperoxid enthaltenen Reaktionslösung in Aceton (10°C) erhalten.

Die NMR-Daten von 10 und 13 sind in Tab. 1-4 zusammengefaßt. Für beide Verbindungen sollte sich eine C_3-symmetrische Struktur durch ^{19}F-NMR-Spektren eines [[ABXCDY]$_3$M]-Spin-Systems [28] im Bereich des langsamen Austausches widerspiegeln. ABX und CDY stehen für die diastereotopen CHF_2-Gruppen eines Phenylrests und M bezieht sich auf das Zentralatom, hier Phosphor mit dem Kernspin 1/2. Die in Abb. 2 und 3 gezeigten ^{19}F-NMR-Tieftemperaturspektren von 10 und 13 zeigen den erwarteten Habitus und liefern damit den eindeutigen Beweis für die chirale Propellerkonformation in Lösung. Der Übergang zum Oxid bewirkt eine Anhebung der Rotationsbarriere; man beobachtet bereits bei -2.7°C ein gut aufgelöstes ^{19}F-NMR-Spektrum, während dies für 10 erst unterhalb etwa -50°C der Fall ist.

Die statischen ^{19}F-NMR-Spektren wurden mit Hilfe des automatischen Rechenprogramms DAVINS [29] quantitativ analysiert. Die so erhaltenen Parameterwerte und ihre Standardabweichungen sind in den Tab. 1-3 aufgeführt. Die großen Kopplungen von ca. 300 und 55 Hz (Tab. 2) müssen, wie der Vergleich mit Literaturdaten ergibt, $^2J_{FF}$ und $^2J_{HF}$ zugeordnet

Tab. 1. ^{19}F-NMR-Verschiebungen [Hz][a] für das [[ABXCDY][M]-Spinsystem von 10-14 in Aceton-d_6

Verb.	Abb.[b]	T[°C]	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D
10	2	-80.4	-11223.62(2)	-9427.17(2)	-10117.75(2)	-10501.60(2)
11	3	-91.7	-11141.15(3)	-9464.23(3)	-10057.49(3)	-10385.76(3)
12	6	-106.1	-10256.95(4)	-9290.40(4)	-10020.37(4)	-10343.57(4)
13	4	-2.7	-10593.17(2)	-9846.24(3)	-9808.51(3)	-10173.83(3)
14	5	-73.3	-11085.66(1)	-9644.16(3)	-9795.91(2)	-10240.24(3)

a) Bei 94.08 MHz relativ zu $CFCl_3$/Aceton-d_6 (15:85) als externem Standard.

b) Abbildungsnummer der entsprechenden experimentellen und mit DAVINS [29] berechneten Spektren.

Tab. 1: Gemittelte Kopplungskonstanten [Hz] für das [[ABXCDV],M]-Spinsystem von 10, 13 in Aceton-d_6

Verb.	T[°C]	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AX}\rvert$	$\lvert J_{BX}\rvert$	$\lvert J_{CV}\rvert$	$\lvert J_{DV}\rvert$
10	-80.4	17.5 [3](3)	50.2 [1](6)	53.11(4)	54.66(4)	54.26(4)	54.1(4)
11	-91.1	294.8 [7](4)	50.1 [4](8)	52.92(5)	54.09(5)	54.15(5)	54.02(5)
12	-106.1	293.49(6)	298.8(11)	53.90(5)	55.2(5)	54.13(5)	54.8(1)
13	-2.1	301.43(4)	307.58(7)	54.16(3)	54.49(5)	54.16(5)	53.80(5)
14	-23.1	298.02(4)	307.14(6)	55.31(5)	54.64(8)	54.26(7)	53.62(8)

Tab. 2: Aufgelöste Fernkopplungskonstanten [Hz] für das [[ABXCDV],M]-Spinsystem von 10, 13 und 14 in Aceton-d_6

Verb.	Abb.	T[°C]	$\lvert J_{AM}\rvert$	$\lvert J_{BM}\rvert$	$\lvert J_{CM}\rvert$	$\lvert J_{DM}\rvert$	$\lvert J_{<XY>M}\rvert$[a]
10	4	-80.4	18.46(3)	21.33(4)	3.09(4)	2.83(4)	1.5
13	1	-2.1	b)	5.65(5)	4.91(5)	5.52(5)	b)
14	5	-23.1	b)	2.52(2)	3.31(2)	2.79(2)	b)

a) Gemittelter, dem ^{1}H NMR-Hochtemperaturspektrum entnommener Wert.

b) Nicht aufgelöst.

Tab. 1 ^{1}H-NMR-Verschiebungen [ppm][a] und Kopplungskonstanten [Hz] für den [ABXCDYEGM]-Spinsystem von 10–14 in Aceton-d_6

	[°C]	[b]									
10	-71.0	8.0	7.79	6.35	6.95	53.9	54.4	6.78	d)	54.5	3.25[c]
11	-86.7	8.1	7.78	6.52	6.93	53.9	54.4	d)	d)	54.5	d)
12	-35.8	7.9	d)	d)	6.84	d)	d)	d)	d)	54.8	d)
12	-77.3	7.5	e)	e)	d)	e)	e)	d)	d)	e)	d)
13	-60.8	8.3	7.65	6.45	e)	54.2	53.5	d)	d)	e)	e)
14	-47.0	8.2	8.04	6.31	e)	55.0	53.5	d)	d)	e)	e)

a) Bei 100.1 MHz relativ zu TMS.

b) Mittlere Verschiebung des Arylprotonenmultipletts.

c) Gemittelter, dem Rotationsspektrum entnommener Wert.

d) Nicht beobachtet.

e) Nicht bestimmt.

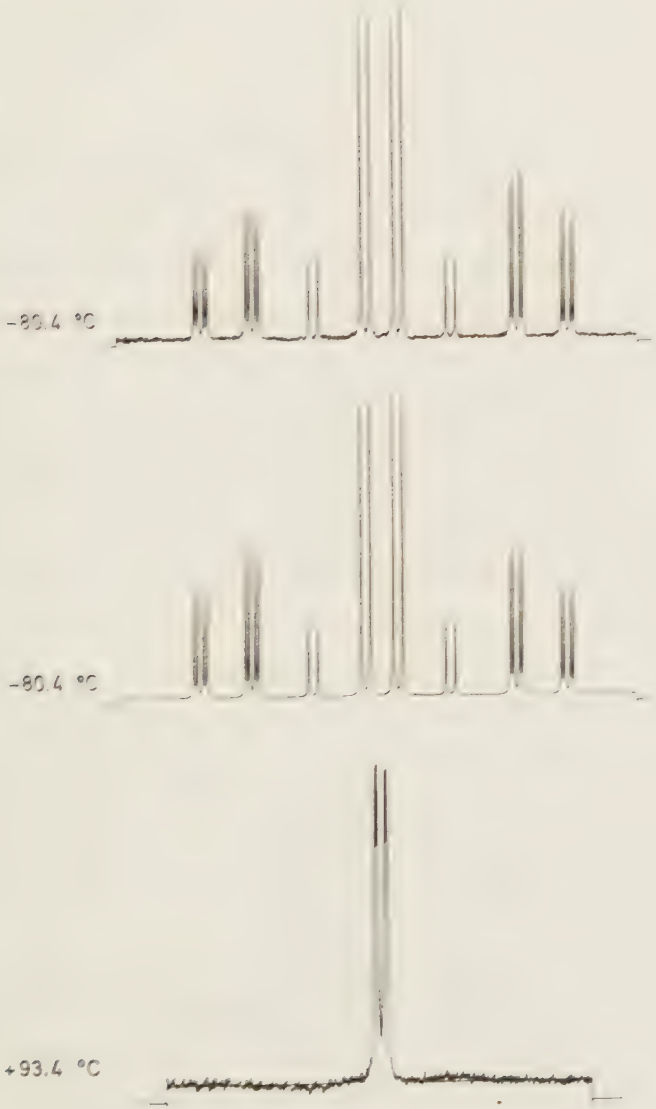


Abb. 2. Beobachtete und berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 10 in Aceton-d_6 bei -80.4 und 93.4°C

werden [20]. Dies folgt auch direkt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (Tab. 4).

Das ^{19}F-NMR-Spektrum des Phosphans 10 besticht durch seine Symmetrie (Abb. 2). Nur zwei der ^{19}F-Kerne zeigen 18.46- bzw. 21.33-Hz-Kopplungen zum ^{31}P-Kern, die zu zusätzlichen Aufspaltungen der Linien des "äußeren" AB-Systems führen. Die nicht mehr aufgelösten P,F-Kopplungen der beiden anderen Fluoratome lassen sich aus den DAVINS-Kalkulationen [29] aufgrund der Linienbreiten zu 3.09 und 2.83 Hz (Tab. 3) abschätzen. Wesentlich unübersichtlicher wirkt das ^{19}F-Tieftemperaturspektrum des Phosphanoxids (Abb. 3). Interessanterweise zeigen hier drei der vier Fluoratome aufgelöste Fernkopplungen im Bereich von 5 Hz zum ^{31}P-Kern. Trotz dieser Komplikation und der stärkeren Verschachtelung der Linien bereitete die quantitative Analyse mit DAVINS [29] keinerlei Schwierigkeiten. Die Verschiebungsdifferenz im "äußeren" AB-System fällt für 13 wesentlich kleiner aus. Absolut gesehen vergrößert sich jedoch die Differenz zwischen den CHF_2-Gruppen bei gleichzeitiger Tieffeldverschiebung der ^{19}F-Signale beim Übergang von 10 zu 13 (Tab. 5).

Die ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren (Tab. 4) zeigen jeweils neben dem Multiplett der Phenylprotonen zwei Tripletts für die diastereotopen Protonen eines Propellerflügels. Es fällt auf, daß die Linienform des Hochfeldtripletts generell etwas breiter ausfällt als die der Tieffeldsignalgruppe.

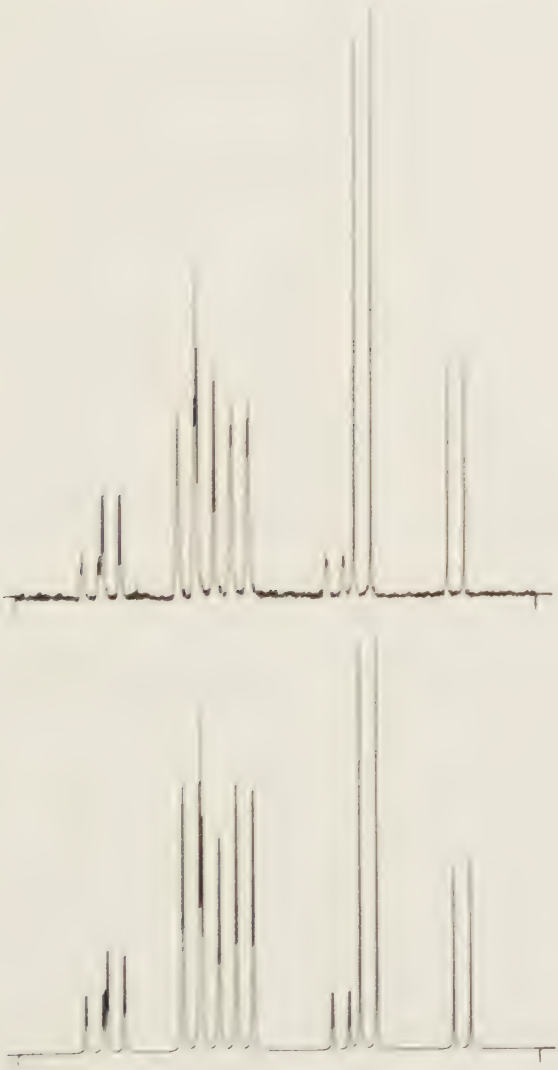


Abb. 2. Beobachtetes und berechnetes ^{19}F-NMR-Spektrum von 13 in Aceton-d_6 bei -2.5°C

Tab. 5. Verschiebungsdifferenzen [Hz] diastereotoper ^{19}F- und ^{1}H-Kerne in 10-14 gemessen in Aceton-d_6

Verb.	Δ_{AB} a)	Δ_{CD} a)	$\Delta_{<AB><CD>}$	Δ_{XY} b)
10	1796.5	383.9	15.7	144.1
11	1676.9	328.3	81.1	126.[illegible]
12	966.6	323.2	408.3	c)
13	746.9	365.3	228.5	120.1
14	1441.5	444.3	346.8	173.2

a) Bezogen auf die Werte aus Tab. 1. b) Bezogen auf die Werte aus Tab. 4.
c) Nicht gemessen.

Dies hängt vermutlich mit unterschiedlichen, nicht aufgelösten Fernkopplungen zum ^{31}P-Kern zusammen. Eine Ausnahme bildet der mit 6.75 Hz deutlich erkennbare $^{4}J_{HP}$-Wert, wodurch das Tieffeldtriplett des Phosphans 10 verdoppelt wird.

Geht man davon aus, daß ein und derselben CHF_2-Gruppe sowohl der größere $^{4}J_{PF}$-Wert als auch die stärkere $^{4}J_{PH}$-Kopplung zugewiesen werden kann, muß das Tieffeldtriplett im ^{1}H-NMR-Spektrum dem "äußeren" AB-System des ^{19}F-NMR-Spektrums zugeordnet werden. Auch ein Vergleich der $^{2}J_{HF}$-Werte in den ^{19}F- und ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren spricht für diese Zuordnung (Tab. 2 und 4). Die Frage, ob das "äußere" AB-System

der proximal zum freien Elektronenpaar bzw. zum O-Atom hingewandten CHF_2-Gruppe und folglich das "innere" CD-System der distal ständigen CHF_2-Gruppe zugeschrieben werden kann, läßt sich nicht zweifelsfrei beantworten [30]. Für die hier interessierenden mechanistischen Studien ist diese Information ohnehin belanglos.

Sowohl das ^1H-NMR- als auch das ^{19}F-NMR-Hochtemperaturspektrum des Phosphans 12 zeigen, daß bei raschem Austausch alle 12 F-Atome im zeitlichen Mittel eine identische Umgebung besitzen; man sieht im Protonenspektrum neben den Signalen der aromatischen Wasserstoffe ein Doppeltriplett bei δ 6.95 mit $^2J_{HF} \approx 54.5$ Hz und $^4J_{HP} = 3.2$ Hz bzw. im ^{19}F-Spektrum das entsprechende Doppeldublett mit $^2J_{HF}$ 54.5 Hz und $^4J_{PF} = 12.2$ Hz (Abb. 2). Die mechanistischen Konsequenzen dieser Beobachtung werden in Abschnitt 3 diskutiert.

Als letzte Bestätigung für die bereits zweifelsfrei belegten Strukturen von 10 und 13 seien die ^{31}P-NMR-Daten erwähnt. So beobachtet man für 10 im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Tieftemperaturspektrum bei δ -42.87 ein Septett mit $^4J_{PF} \approx 20.2$ Hz und oberhalb von 30°C ein Multiplett, bei dem die für schnellen Austausch aller F-Atome gemittelte P,F-Kopplung von ca. 12 Hz gut erkennbar ist. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Oxids findet man bei langsamem Austausch ein durch die drei verschiedenen

J_{PP}-Werte etwas verbreitertes Signal bei δ 28.29. Die Ursache der starken Tieffeldverschiebung (Δδ= 71.16 ppm) ist die kräftige Entschirmung des Phosphors durch den direkt gebundenen Sauerstoff. Zum Vergleich sind in Tab. 6 die entsprechenden Daten ähnlicher Phosphorverbindungen zusammengestellt [32].

Tab. 6. ^{31}P-NMR-Verschiebungen (ppm)[a] von Phosphanen und Phosphanoxiden [18a,32]

Phosphan		Phosphanoxid		Δδ[b]
12	-42.9	13	28.3	71.2
17	-36.2	20	27.1	63.3
18	-28.1	21	30.8	58.9
A[c]	-8.0	B[d]	27.0	35.0
C[e]	-9.2	D[f]	22.7	32.9
		39	28.1	-
		40	31.2	-

a) Relativ zu externer 85proz. H_3PO_4.

b) Durch Oxidation bewirkte Entschirmung (ppm).

c) A = [illegible].

d) B = $OP(C_6H_5)_3$.

e) C = [illegible].

f) D = [illegible].

Die Massenspektren von 10 und 13 weisen ähnliche Fragmentierungsmuster auf, die durch Abspaltung von F, HF, CHF_2 oder eines Liganden erklärbar sind. Lediglich die M - Intensitäten weichen stark voneinander ab. So liegt der Molekülpeak des sterisch wesentlich anspruchsvolleren Oxids unter der 1%-Grenze, während man für 10 83% registriert.

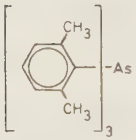
2.3 [illegible]

Das sechsfach *o*-CHF_2-substituierte Arsan 11 wurde analog 10 in 22proz. Reinausbeute synthetisiert. Analysenreine, farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 189.5 - 190°C erhielt man nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Ethanol.

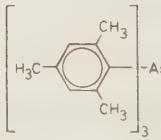
Die Oxidation von 11 erforderte im Vergleich zu 10 sowohl höhere Temperatur als auch eine längere Reaktionszeit. Der Grund ist wohl in der geringeren Affinität des Arsens zum Sauerstoff zu suchen [33].

Die Daten der ^{19}F-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektren beider Arsenverbindungen sind in den Tabellen 1-5 aufgeführt. Abb. 4 zeigt neben den bei -91.7°C aufgenommenen Spektren auch das mit DAVINS [29] berechnete ^{19}F-NMR-Spektrum von 11. Die großen Verschiebungsdifferenzen und die klar getrennten, symmetrisch angeordneten Linien der ^{19}F-Subspektren der ABX- und CDY-Spinsysteme belegen auch für diesen Vertreter der Ar_3ZL-Klasse die chirale Propellerkonfiguration in Lösung.

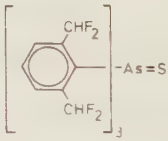
Wieder bestätigt sich die dem Projekt zugrundeliegende Arbeitshypothese, daß für den erfolgreichen Verlauf derartiger Studien nur der ^{19}F-Kern als Sonde in Frage kommt. *Rieker* und *Kessler* finden bei -91°C [5a], also der Aufnahmetemperatur des in Abb. 4 gezeigten Spektrums, für die entsprechenden CH_3-substituierten Verbindungen 22 und 23 lediglich das gemittelte Signal !



22



23



24

Aufspaltungen durch ^{75}As, ^{19}F-Fernkopplungen sind nicht erkennbar, allenfalls eine geringfügige Linienverbreiterung. Der Koaleszenzbereich liegt für 11 um etwa 50°C tiefer als beim entsprechenden Phosphan. Die Ursache liegt im wesentlichen im größeren Abstand zwischen Zentralatom und Ligand, der z.B. für Trimesitylphosphan (17) mit 1.84 A [9b] und für Tris(2,5-*m*-xylyl)arsan mit 1.99 A [34] angegeben wird. Im Hochtemperaturspektrum (Abb. 4), das bei 60°C registriert wurde, also im Bereich schnellen Austausches, sieht man bei δ -108.7 ein Dublett mit $^2J_{HF}$ = 54.0 Hz.

Schließlich seien die Protonenspektren von 11 beschrieben. Das bei -86.7°C registrierte statische ^1H-NMR-

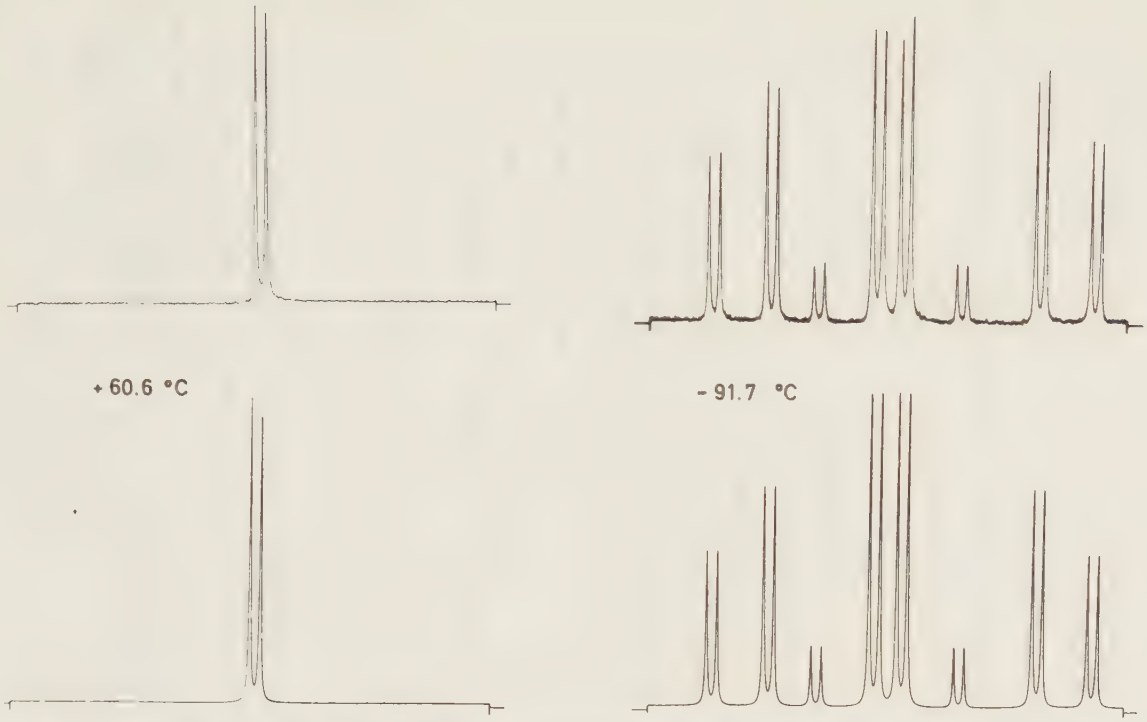


Abb. 4. Beobachtete und berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 11 in Aceton-d_6 bei -91.7 und +60.6°C

Spektrum zeigt neben dem breiten Signal der Ringprotonen zwei gut separierte, aber deutlich durch Austausch und/oder Fernkopplungen verbreiterte Tripletts bei δ 7.78 und 6.52 mit einer geminalen H,F-Kopplung von 53.9 Hz bzw. 54.4 Hz. Bei 30°C beobachtet man erwartungsgemäß ein scharfes Triplett für alle sechs Methinprotonen (Tab. 4).

Das ^{19}F-NMR-Spektrum des Arsanoxids 14 (Abb. 5) bei -23.3°C ist dem Tieftemperaturspektrum des Phosphanoxids 13 (Abb. 3) sehr ähnlich. Auch hier zeigen alle F-Atome - abgesehen von dem bei höchstem Feld absorbierenden Fluor - Fernkopplungen zu ^{75}As (Reinisotop; Kernspin 3/2), wodurch die Linien in 1:1:1:1-Quartetts aufspalten. Das Programm DAVINS [29] erlaubt die Berücksichtigung höherer Spinquantenzahlen und ermöglichte auch bei 14 eine quantitative Analyse (Abb. 5, Tab. 1-3). Wie im Fall des Phosphans geht die Einführung von Sauerstoff mit einer Verringerung der Verschiebungsdifferenz im "äußeren" AB-System einher. Synchron wächst die Anisochronie zwischen den CHF_2-Gruppen eines Liganden (Tab. 5).

Wie erwartet, ähneln die Protonenspektren von 13 und 14 einander sehr. Bei -47°C beobachtet man Tripletts bei δ 8.04 und 6.31 mit $^2J_{HF}$ von 55.0 bzw. 53.5 Hz für 14. Letzteres ist durch Fernkopplungen verbreitert und kann anhand $^2J_{HF}$ aus dem ^{19}F-Spektrum mit großer Wahrscheinlichkeit dem "inneren" CDY-Spinsystem zugeordnet werden. Die deutliche Austausch-

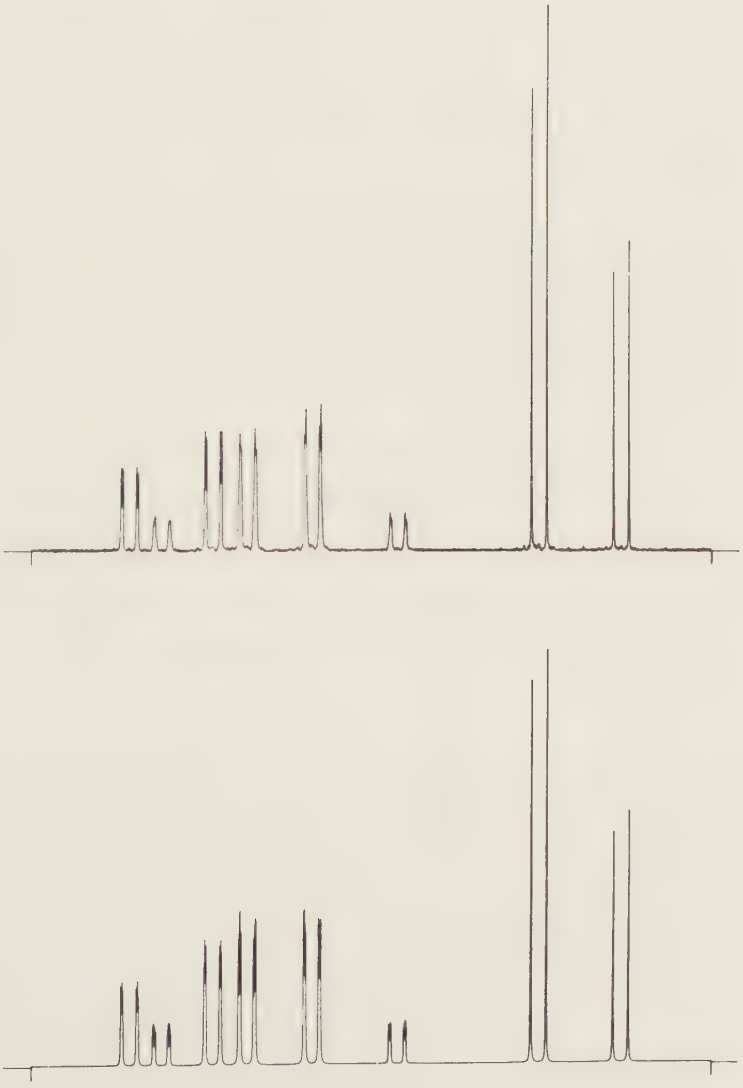


Abb. 5. Beobachtetes und berechnetes ^{19}F-NMR-Spektrum von 14 in Aceton-d_6 bei -23.3°C

verbreiterung des bei 35°C aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektrums verweist darauf, daß bei 14 wegen der längeren As-C_{ar}-Bindung schon bei Raumtemperatur eine langsame Enantiomerisierung eintritt.

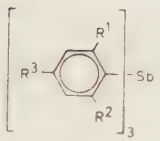
Wiederum geben die vorliegenden Spektren nicht genügend Anhaltspunkte, die es gestatten, die Frage nach der absoluten Zuordnung der vier F-Atome eines Propellerflügels zu beantworten [35]. Auch mit Hilfe eines Molekülmodells erscheint es unmöglich, die Anisotropieeffekte des freien Elektronenpaars, des Sauerstoffs sowie des Phenylrests auf ein einzelnes F-Atom abzuschätzen.

Der Übergang von P zu As ist für das Fragmentierungsverhalten von 11 verglichen mit 14 von geringer Bedeutung; die Massenmuster von 10/11 und 13/14 sind weitgehend deckungsgleich.

Abschließend wurde versucht, das Arsansulfid 24 zu synthetisieren. Die geringe Affinität des Arsen zu Schwefel ließ dieses Experiment scheitern [33,36]. Selbst nach mehrtägigem Erhitzen von 11 mit elementarem Schwefel in *o*-Dichlorbenzol wurden nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen. In der Literatur finden sich entsprechende Befunde; stellvertretend sei auf die mißlungenen Syntheseversuche des sterisch ähnlich anspruchsvollen Trimesitylarsansulfids verwiesen [36b].

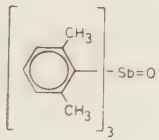
2.4 [illegible]

Über CH_3-substituierte Triarylderivate des Antimons ist bisher wenig bekannt. Allein für die Trimesitylverbindung 25 liegen UV- und ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten vor [5a,37a], und die einzige röntgenstrukturanalytisch untersuchte Triarylantimonverbindung ist 27. Nicht überraschend belegt diese Röntgenstrukturanalyse die Propellergeometrie, obwohl es sich um eine sterisch relativ unbelastete Substanz handelt [37b].



25 - 27

	R^1	R^2	R^3
25	CH_3	CH_3	CH_3
26	CH_3	CH_3	H
27	H	H	CH_3



28

Kessler fand im Rahmen der bereits zitierten ^{1}H-DNMR-Studie an Trimesitylderivaten der 5.Hauptgruppe, daß bei 25 mit einem Varian-A-60-Gerät innerhalb des verfügbaren Meßbereiches keine Linienverbreiterung feststellbar ist [5]. Da nicht auszuschließen war, daß die Signale der diastereotopen Methylgruppen bei Verwendung eines 100-MHz-Gerätes separierbar wurden, begannen eigene Untersuchungen mit der Synthese von 26: Die erwartungsgemäß langsame Umsetzung von 1-Brom-2,6-xylol (5) mit n-Butyllithium [23-26] ergab nach Zugabe

einer etherischen Antimontrichlorid-Lösung 26 (40%) als farblose, lange Nadeln mit Schmelzpunkt 119.5-120.5°C. Als Strukturbeleg dienten die C,H-Analyse, das Massenspektrum und das ^{1}H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur. Alle bis einschließlich -100°C, der tiefsten erreichbaren Temperatur, registrierten ^{1}H-NMR-Spektren von 26 in Aceton-d_6 bargen wie schon im Fall des Trimesitylderivates 25 trotz der höheren Feldstärke keinen Hinweis auf intramolekulare Rotationshinderung. Dies konnte entweder an zufälliger Isochronie der diastereotopen CH_3-Gruppen liegen oder daran, daß man bei -100°C die Koaleszenztemperatur noch nicht unterschritten hatte. Die im Gegensatz zu den Verbindungen 17 und 23 mit deutlich kürzeren Z-C_{ar}-Abständen bei 26 gänzlich fehlenden Indizien für gehinderte Rotation in den ^{1}H-NMR-Spektren warfen die Frage nach der Leistungsfähigkeit der CHF_2-Sonde auf. Es war nicht vorauszusagen, ob allein durch den Austausch der CH_3-Gruppen gegen CHF_2-Reste im gleichen Temperaturbereich bei unverändertem Solvens (Aceton-d_6; Schmelzpunkt -95°C, Siedepunkt +56°C) ein gut aufgelöstes statisches Spektrum - die Voraussetzung jeder dynamischen Analyse - erhalten werden konnte. Überraschenderweise zeigte das ^{19}F-NMR-Spektrum von 12 in Aceton-d_6 bei -106°C das charakteristische 16-Linien-Muster von leicht ineinandergeschobenen ABX- und CDY-Subspektren (Abb. 6). Als Konsequenz der hierin zum Ausdruck kommenden Überlegenheit der CHF_2-Sondengruppe konnten alle fünf Modellverbindungen 10 bis 14 ohne Solvenswechsel - der die Qualität einer

mechanistischen Studie schmälern kann [38] - unter vergleichbaren Bedingungen untersucht werden.

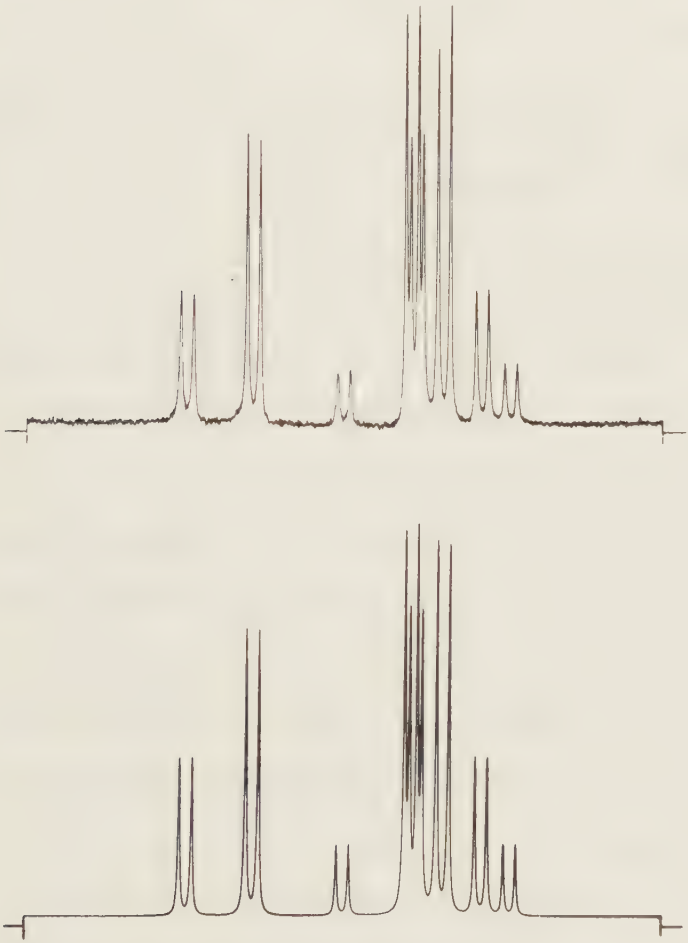


Abb. 6. Beobachtetes und berechnetes ^{19}F-NMR-Spektrum von 12 in Aceton-d_6 bei -106°C

Die Struktur der entsprechend Schema 1 synthetisierten, in 37proz. Ausbeute anfallenden farblosen Nadeln ergibt sich eindeutig aus den analytischen Daten, den Massenspektren und den ^{1}H-NMR-Daten (Tab. 4).

Die Berechnung des in Abb. 6 gezeigten ^{19}F-NMR-Spektrums von 12 mit DAVINS [29] (siehe Abschnitt 4.5) ergibt eine Linienbreite von 10 Hz. Diese Linienverbreiterung kann durch Fernkopplungen zwischen den ^{19}F- und ^{121}Sb- bzw. ^{123}Sb-Kernen (Kernspins 5/2 und 7/2) verursacht sein, wahrscheinlich ist jedoch auch bei -106°C - der tiefsten zugänglichen Meßtemperatur - der Austausch noch nicht gänzlich zum Stillstand gekommen. Die ^{19}F-NMR-Spektren der Antimonverbindung 12 liegen - das ergibt der Vergleich mit denen der Phosphan- und Arsanderivate - richtig im Trend: Wieder fällt der diastereotope Effekt im AB-System um ein Vielfaches größer als im CD-System aus, wenn auch deutlich kleiner als für das Phosphan 10 und das Arsan 11 (Tab. 5). Über die Ursachen, weshalb der Unterschied zwischen den distal und proximal zum freien Elektronenpaar befindlichen CHF_2-Gruppen mit 408.3 Hz die für alle anderen Verbindungen gefundenen Werte deutlich übertrifft, kann nur spekuliert werden. Bereits ab -30°C beobachtet man das für diese Verbindungsklasse charakteristische Hochtemperaturdublett mit $^{2}J_{HF} \approx 55$ Hz, das auch im Bereich des extrem raschen Austausches keine auf Fernkopplungen hinweisende ungewöhnliche Linienverbreiterung oder

Feinstruktur zeigt.

Das Pendant zu den ^{19}F-DNMR-Spektren bilden die ^{1}H-DNMR-Spektren: Während man bei -78°C bei hohem Feld lediglich eine leicht gewellte Basislinie sieht, beobachtet man bei -35°C neben den Signalen der Arylprotonen bei δ 7.85 das die rasche Stereoisomerisierung widerspiegelnde Triplett bei δ 6.84 mit J_{HF} = 54.8 Hz.

Als weitere Modellverbindung hätte sich das Oxid 15 angeboten, doch bereits Oxidationsversuche mit dem nicht fluorierten 26 lehrten, daß die in der Literatur für die Herstellung von Triphenylstibanoxid beschriebenen Schwierigkeiten auch für die sterisch anspruchsvolle Methylverbindung 26 gelten [39]. Anhand der Massenspektren wurde deutlich, daß es sich bei dem isolierten feinkristallinen Material um ein - nicht reproduzierbares - Gemisch aus dem Oxid, Peroxiden und polymeren Oxiden handelt. Da, wie in Abschnitt 4 erläutert wird, die DNMR-Studien der übrigen fünf Modellverbindungen ein geschlossenes Bild vermitteln, wurde auf eine Optimierung des Syntheseverfahrens für 15 und 28 verzichtet.

3. *Mechanismen korrelierter Rotationen o-CHF_2-substituierter Triarylverbindungen und deren NMR-spektroskopische Konsequenzen*

Mangelnde Kenntnis über die Konformerenzahl und die NMR-spektroskopischen Konsequenzen der Umwandlungsmechanismen multiarylsubstituierter Verbindungen haben in der Vergangenheit wiederholt zu Fehlinterpretationen experimenteller DNMR-Daten geführt [40]. Eine rigorose Mechanismusanalyse muß sich des Instrumentariums der Gruppen- und Graphentheorie bedienen, wie es von *Mislow* unter Mitarbeit von *Nourse*, *Ruch* und *Klemperer* für CH_3- und OCH_3-substituierte Modellverbindungen entwickelt und vorgeführt wurde [7,13a-f,41]. Im folgenden wird anhand einer topologischen Repräsentation der Permutationsmechanismen abgeleitet, wie korrelierte intramolekulare Rotationen das statische ^{19}F-NMR-Spektrum sechsfach *o*-CHF_2-substituierter, pyramidaler Triarylverbindungen verändern.

3.1 *Analyse der statischen ^{19}F-NMR-Spektren*

Das symmetrische und identische Substitutionsmuster aller Arylringe der hier zu diskutierenden Modelle reduziert die Anzahl möglicher Stereoisomeren mit Propellergeometrie drastisch. Statt der maximal - bei unsymmetrischer Substitution - 32 verschiedenen gibt es lediglich *ein* Enantiomerenpaar ($\underline{1}/\underline{1}'$) [42]. Belegt wird dies durch die statischen [[ABXCDY]$_3$M]-^{19}F-NMR-Spektren [28] (Abschnitt 2) der Verbindungen $\underline{10}$-$\underline{14}$.

In Tab. 7 sind alle 12!/10!2! = 66 J_{FF}-Werte bezogen auf die in Abb. 7 dargestellte Referenzkonfiguration aufgeführt. Insgesamt findet man aufgrund der C_3-Symmetrie der pyramidalen Triarylverbindungen nur *22 verschiedene* Kopplungen: 6 $^2J_{FF}$- bzw. $^6J_{FF}$-Werte für die vier F-Atome eines Propellerflügels und 16 verschiedene weitreichende Kopplungen zwischen den Propellerflügeln.

Die indirekten $^6J_{FF}$- und $^8J_{FF}$-Fernkopplungen sind unter den gewählten experimentellen Bedingungen zwar nicht beobachtbar, die nachfolgend vorgeführte Analyse läßt sich aber unverändert auf die direkten Kopplungen zwischen den Fluoratomen übertragen, die bei Verwendung nematischer Phasen sichtbar gemacht werden könnten. Insofern hat also die theoretische Analyse grunsätzliche Bedeutung, unabhängig von den Zufälligkeiten der numerischen Zahlenwerte.

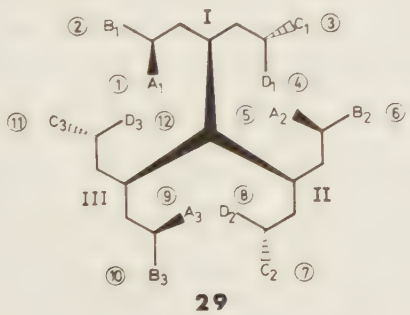


Abb. 7. Modell zur vollständigen Analyse der ^{19}F-NMR-Spektren sechsfach substituierter Ar_3ZL-Verbindungen mit willkürlich gewählter Referenzkonfiguration

Tab. 7. Klassifizierung der F,F-Kopplungen in $\underline{\underline{29}}$ bezogen auf Kernpositionen und Kerntypen (vgl. Abb. 7).

a[a]	≙ [1 2][b]	≙ [5 6]	≙ [9 10]	≙ [A_1B_1][c]	≙ [A_2B_2]	≙ [A_3B_3]
b	≙ [1 3]	≙ [5 7]	≙ [9 11]	≙ [A_1C_1]	≙ [A_2C_2]	≙ [A_3C_3]
c	≙ [1 4]	≙ [5 8]	≙ [9 12]	≙ [A_1D_1]	≙ [A_2D_2]	≙ [A_3D_3]
d	≙ [1 5]	≙ [5 9]	≙ [9 1]	≙ [A_1A_2]	≙ [A_2A_3]	≙ [A_3A_1]
e	≙ [1 6]	≙ [5 10]	≙ [9 2]	≙ [A_1B_2]	≙ [A_2B_3]	≙ [A_3B_1]
f	≙ [1 7]	≙ [5 11]	≙ [9 3]	≙ [A_1C_2]	≙ [A_2C_3]	≙ [A_3C_1]
g	≙ [1 8]	≙ [5 12]	≙ [9 4]	≙ [A_1D_2]	≙ [A_2D_3]	≙ [A_3D_1]
h	≙ [1 10]	≙ [5 2]	≙ [9 6]	≙ [A_1B_3]	≙ [A_2B_1]	≙ [A_3B_2]
i	≙ [1 11]	≙ [5 3]	≙ [9 7]	≙ [A_1C_3]	≙ [A_2C_1]	≙ [A_3C_2]
j	≙ [1 12]	≙ [5 4]	≙ [9 8]	≙ [A_1D_3]	≙ [A_2D_1]	≙ [A_3D_2]
k	≙ [2 3]	≙ [6 7]	≙ [10 11]	≙ [B_1C_1]	≙ [B_2C_2]	≙ [B_3C_3]
l	≙ [2 4]	≙ [6 8]	≙ [10 12]	≙ [B_1D_1]	≙ [B_2D_2]	≙ [B_3D_3]
m	≙ [2 6]	≙ [6 10]	≙ [10 2]	≙ [B_1B_2]	≙ [B_2B_3]	≙ [B_3B_1]
n	≙ [2 7]	≙ [6 11]	≙ [10 3]	≙ [B_1C_2]	≙ [B_2C_3]	≙ [B_3C_1]
o	≙ [2 8]	≙ [6 12]	≙ [10 4]	≙ [B_1D_2]	≙ [B_2D_3]	≙ [B_3D_1]
p	≙ [2 11]	≙ [6 3]	≙ [10 7]	≙ [B_1C_3]	≙ [B_2C_1]	≙ [B_3C_2]
q	≙ [2 12]	≙ [6 4]	≙ [10 8]	≙ [B_1D_3]	≙ [B_2D_1]	≙ [B_3D_2]
r	≙ [3 4]	≙ [7 8]	≙ [11 12]	≙ [C_1D_1]	≙ [C_2D_2]	≙ [C_3D_3]
s	≙ [3 7]	≙ [7 11]	≙ [11 3]	≙ [C_1C_2]	≙ [C_2C_3]	≙ [C_3C_1]
t	≙ [3 8]	≙ [7 12]	≙ [11 4]	≙ [C_1D_2]	≙ [C_2D_3]	≙ [C_3D_1]
u	≙ [3 12]	≙ [7 4]	≙ [11 8]	≙ [C_1D_3]	≙ [C_2D_1]	≙ [C_3D_2]
v	≙ [4 8]	≙ [8 12]	≙ [12 4]	≙ [D_1D_2]	≙ [D_2D_3]	≙ [D_3D_1]

a) Kopplungen: a...v;

b) Kernpositionen: 1...12;

c) Kerntypen: A ...D .

Auch für den Bereich des extrem raschen Austausches gestalten sich die ^{19}F-NMR-Spektren, abgesehen von Fernkopplungen zum Zentralatom, für alle Modellverbindungen einheitlich: Ein Singulett - in unentkoppelten Spektren durch $^{2}J_{HF}$ und $^{4}J_{FZ}$ aufgespalten - spiegelt die durch wechselseitigen Austausch bedingte chemische Äquivalenz aller 12 F-Atome wider. Es sei jedoch davor gewarnt, allein aus dem Erscheinungsbild dieser statischen Hochtemperaturspektren Rückschlüsse auf den wirklichen Isomerisierungsprozess zu ziehen.

3.2 *Gruppen- und graphentheoretische Analyse der einzelnen Modellreaktionen*

Die systematische Behandlung der dynamischen Stereochemie von 10-14 kann unbesorgt ohne Berücksichtigung der X, Y- und M-Kerne durchgeführt werden. Es genügt, die Konsequenzen möglicher Topomerisierungs- bzw. Enantiomerisierungsprozesse für das $[ABCD]_3$-^{19}F-Spinsystem zu studieren, da aus den Kopplungen zu den Heteroatomen keine zusätzliche Information erhältlich ist [43]. In Abb. 7 ist eine willkürlich gewählte Referenzkonfiguration der vereinfachten, neuen "Modellverbindung" 29 dargestellt.

Jede Stereoisomerisierung von 29 entspricht einer Umordnung der Kerne A_1-D_3 zwischen den Plätzen 1-12 (Abb. 7). Theoretisch sind, da es 12 F-Atome gibt, 12! = 479 001 600 Permutationen denkbar. Diese Zahl reduziert sich erheblich,

wenn man die Bedingungen, unter denen die DNMR-Untersuchungen an 10-14 durchgeführt wurden, berücksichtigt. Auszuschließen sind deshalb Prozesse, welche die Auflösung oder Neubildung chemischer Bindungen beinhalten; ebenso die Inversion am Chiralitätszentrum Z entlang der Z-L-Achse, denn Inversionsbarrieren von 42.4 kcal/mol wie z.B. für Ethyl(methyl)phenylarsan gemessen, werden im Temperaturbereich der DNMR-Untersuchungen nicht überwunden [19].

Chemisch realistisch sind dagegen alle diejenigen Permutationen, die intramolekulare Rotationen der Propellerflügel beschreiben. Tatsächlich sind dann für die Umordnungen der vier F-Atome *eines* Ringes noch zwei Varianten gegeben: Entweder die Rotation um 180°, die einem Kantenaustausch gleichkommt und im folgenden mit "e" für "edge interchange" bezeichnet wird, oder die Rotation um ca. 90° durch die Z-C_{ar}-L-Ebene hindurch, die die Helixumkehr bewirkt und mit "h" ("helicity reversal") symbolisiert wird [1].

Der Wechsel zwischen den proximal und distal ständigen F-Atomen ("e") entspricht (vergl. Abb. 7) der Permutation (AC) (BD), während (AB) (CD) den Austausch innerhalb einer CHF_2-Gruppe ("h") charakterisiert. Alle unter den gegebenen Umständen zur Diskussion stehenden Stereoisomerisierungen sind als Kombination dieser beiden Umordungstypen aufzufassen (Tab. 8). Aufgrund der durchgeführten Experimente können weiterhin alle Rotationen, die Diastereomere zum Modell 29

Tab. 8. Beschreibung der Rotationen eines Propellerflügels

Symbol	Permutation	Bedeutung
●	(A)(B)(C)(D)	Identität (E) = ABCD
◆	(AB)(CD)	h = BADC
■	(AC)(BD)	e = CDAB
●	(AD)(BC)	eh = DCBA

erzeugen, ausgeklammert werden. Demzufolge verbleiben 16 Permutationen (einschließlich der Identität), die den 2^3 durch unabhängige 180°-Rotationen der drei Propellerflügel erzeugten Topomeren und den entsprechenden Enantiomeren zuzuordnen sind (Tab. 9) [44]. Natürlich kann ^{19}F-NMR-spektroskopisch nicht zwischen den so aus der Referenzkonfiguration $\underset{==}{29}$ generierten Anordnungen unterschieden werden. Es erweist sich jedoch für die Analyse derartig komplexer Isomerisierungsprozesse und ihrer NMR-spektroskopischen Konsequenzen als sehr hilfreich, wenn man zunächst davon ausgeht, daß alle am Austausch beteiligten Kerne unterscheidbar sind (vergl. Abb. 7) [45].

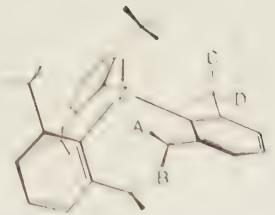
Welche Isomerisierungs*mechanismen* werden durch die 16 Permutationen impliziert ?

Man unterscheidet die großen Gruppen der Topomerisierungs- (M_1-M_3) und Enantiomerisierungsmechanismen (M_4-M_7) (Tab. 10). Erstere beschreiben 180°-Rotationen eines Ringes (M_1, e) oder mehrerer Ringe (M_2, e^2; M_3, e^3). Zu beachten ist, daß für M_1

Tab. 9. Alle durch Rotationen um C_{ar}-Z-Bindungen aus der Referenzkonfiguration $\underline{\underline{29}}$ (Abb. 7) erzeugbaren Enantiomeren und Topomeren [a)]

Operation	I				II				III				I	II	III
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
E	A_1	B_1	C_1	D_1	A_2	B_2	C_2	D_2	A_3	B_3	C_3	D_3	●	●	●
h	B_1	A_1	D_1	C_1	B_2	A_2	D_2	C_2	B_3	A_3	D_3	C_3	◆	◆	◆
e^3	C_1	D_1	A_1	B_1	C_2	D_2	A_2	B_2	C_3	D_3	A_3	B_3	■	■	■
he^3	D_1	C_1	B_1	A_1	D_2	C_2	B_2	A_2	D_3	C_3	B_3	A_3	◑	◍	◍
e_I	C_1	D_1	A_1	B_1	A_2	B_2	C_2	D_2	A_3	B_3	C_3	D_3	■	●	●
e_{II}	A_1	B_1	C_1	D_1	C_2	D_2	A_2	B_2	A_3	B_3	C_3	D_3	●	■	●
e_{III}	A_1	B_1	C_1	D_1	A_2	B_2	C_2	D_2	C_3	D_3	A_3	B_3	●	●	■
$e_{I,II}$	C_1	D_1	A_1	B_1	C_2	D_2	A_2	B_2	A_3	B_3	C_3	D_3	■	■	●
$e_{I,III}$	C_1	D_1	A_1	B_1	A_2	B_2	C_2	D_2	C_3	D_3	A_3	B_3	■	●	■
$e_{II,III}$	A_1	B_1	C_1	D_1	C_2	D_2	A_2	B_2	C_3	D_3	A_3	B_3	●	■	■
he_I	D_1	C_1	B_1	A_1	B_2	A_2	D_2	C_2	B_3	A_3	D_3	C_3	◍	◆	◆
he_{II}	B_1	A_1	D_1	C_1	D_2	C_2	B_2	A_2	B_3	A_3	D_3	C_3	◆	◍	◆
he_{III}	B_1	A_1	D_1	C_1	B_2	A_2	D_2	C_2	D_3	C_3	B_3	A_3	◆	◆	◍
$he_{I,II}$	D_1	C_1	B_1	A_1	D_2	C_2	B_2	A_2	B_3	A_3	D_3	C_3	◍	◍	◆
$he_{I,III}$	D_1	C_1	B_1	A_1	B_2	A_2	D_2	C_2	D_3	C_3	B_3	A_3	◍	◆	◍
$he_{II,III}$	B_1	A_1	D_1	C_1	D_2	C_2	B_2	A_2	D_3	C_3	B_3	A_3	◆	◍	◍

a) Bezüglich der verwendeten Symbole siehe Abb. 7 und Tab. 7 .



Tab. 10. ^{19}F-NMR-Charakteristika der Permutationsmechanismen M_1-M_7

Mechanismus	Typ	Entartung	Elementarakt	Grenzspektren bei schnellem Austausch: vollständig	Grenzspektren bei schnellem Austausch: reduziert
M_1	e	3	$[CDAB][ABCD]_2$	$[[\langle AC\rangle\langle BD\rangle]_2]_3$	1 $\langle AC\rangle\langle BD\rangle$-Typ
M_2	e^2	3	$[CDAB]_2[ABCD]$	$[[\langle AC\rangle\langle BD\rangle]_2]_3$	1 $\langle AC\rangle\langle BD\rangle$-Typ
M_3	e^3	1	$[CDAB]_4$	$[\langle AC\rangle\langle BD\rangle]_6$	1 $\langle AC\rangle\langle BD\rangle$-Typ
M_4	h	1	$[BADC]_4$	$[\langle AB\rangle\langle CD\rangle]_6$	2 Singuletts
M_5	he	3	$[DCBA][BADC]_2$	$[\langle ABCD\rangle_{12}]$	1 Singulett
M_6	he^2	3	$[DCBA]_2[BADC]$	$[\langle ABCD\rangle_{12}]$	1 Singulett
M_7	he^3	1	$[DCBA]_4$	$[\langle AD\rangle\langle BC\rangle]_6$	1 $\langle AD\rangle\langle BC\rangle$-Typ

und M_2 der elementare Austauschakt (vergl. Tab. 9, 10) zu drei verschiedenen NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Permutationen Anlaß gibt und die Mechanismen dreifach energetisch entartet sind. Analog können die restlichen Permutationen aus Tab. 9 in vier Klassen - entsprechend der Anzahl der Kanten austauschenden Ringe - unterteilt werden. Diese von *Kurland* als Null-, Ein-, Zwei- oder Drei-Ring-Flips bezeichneten Mechanismen stehen für Stereoisomerisierungen, bei denen kein Ring, ein Ring, zwei Ringe oder drei Ringe *ohne* Kantenaustausch durch die Z-C_{ar}-L-Ebene rotieren [11], die übrigen Ringe drehen sich synchron *mit* Kantenaustausch entgegengesetzt. Die Konsequenz dieser Mechanismen ist immer eine Umkehr des Helixdrehsinns ("h"), d.h. eine Enantiomerisierung von 2. Abb. 8 zeigt die idealisierten Übergangszustände der "Flip-Mechanismen". Wegen des identischen Substitutionsmusters aller Ringe kann auch im Fall von M_5 (eh) und M_6 (e^2h) das Experiment nicht zwischen den e_1e_2h-, e_1e_3h- und e_2e_3h- bzw. e_1h-, e_2h- und e_3h-Übergangszuständen unterscheiden (Tab. 10) [46].

Das im letzten Absatz kurz skizzierte Selektionsverfahren, das letztlich zu 16 Permutationen und 7 Permutationsmechanismen führte, kann auf elegante Weise streng gruppentheoretisch betrieben werden [40b,47]. *Ruch* und *Klemperer* zeigten unabhängig, daß die Gruppe aller Umordnungen nach

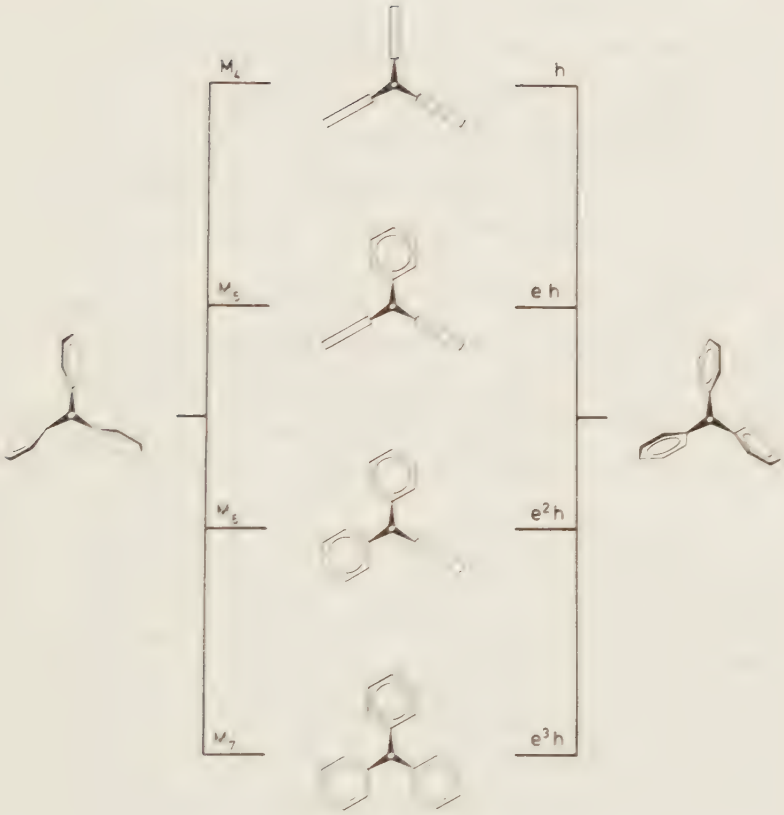


Abb. 8. Idealisierte Übergangszustände der Permutationsmechanismen M_4 - M_7 ("Flip-Mechanismen")

den Prinzipien der Symmetrie- und Rotationsäquivalenz klassifizierbar ist [46]. Die Kombination dieser Prinzipien führt zu einer auf Doppelnebenklassen beruhenden Einteilung [47].

Über die Berechnung dieser Doppelnebenklassen zwischen der Symmetriegruppe des Moleküls, dessen dynamische Stereochemie entarteter Umlagerungen untersucht werden soll, und der Gruppe aller Umordnungen erreicht man die Unterteilung in Gruppen von Umordnungsmoden. Das physikalische Synonym für Umordnungsmodus aber ist Mechanismus !

Studiert man die topographischen Darstellungen nebst Multiplikationstabellen der Mechanismen M_1-M_7 in Abb. 9, so wird deutlich, welche der 16 Konformeren durch die 7 Permutationsmechanismen verknüpft werden, wenn letztere auf eine Referenzkonformation wiederholt angewendet werden.

Aus den Multiplikationstafeln geht hervor, daß alle Elemente miteinander kommutieren und die Periodizität 2 [49] besitzen, es sich also in allen Fällen um *Abel*sche Gruppen [50] handelt. Vollständige Graphen K_n [41b,51], d.h. Graphen, bei denen jedes Paar von verschiedenen Ecken benachbart ist, können nur für M_2 (e^2), M_3 (e^3), M_4 (h) und M_7 (he^3) konstruiert werden. M_3, M_4 und M_7 erzeugen zu G_2- bzw. S_2-Gruppen, M_2 dagegen zur *Klein*schen Vierergruppe isomorphe Gruppen [52]. Nicht durch vollständige Graphen charakterisierbar sind M_1 (e), M_5 (eh) und M_6 (e^2h). Die Graphen sind zu den sogenannten *Cayley*-Diagrammen [1b,13e,53] der abstrakten $(C_2)^3$-Gruppe isomorph [54]. Die Ecken symbolisieren die Gruppenelemente (hier: Stereoisomere) und die Kanten die jeweilige Gruppenoperation (Mechanismus).

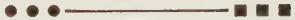
Abb. 9. Charakterisierung der Permutationsmechanismen M_1 - M_7 durch ihre Multiplikationstabellen und ihre Graphen [54)]

$M_i(e)$	E	e_I	e_{II}	e_{III}	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$	$e_{I,II,III}$
E	E	e_I	e_{II}	e_{III}	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$	$e_{I,II,III}$
e_I		E	$e_{I,II}$	$e_{I,III}$	e_{II}	$e_{I,II,III}$	e_{III}	$e_{II,III}$
e_{II}			E	$e_{II,III}$	e_I	e_{III}	$e_{I,II,III}$	$e_{I,III}$
e_{III}				E	$e_{I,II,III}$	e_{II}	e_I	$e_{I,II}$
$e_{I,II}$					E	$e_{I,III}$	$e_{II,III}$	e_{III}
$e_{II,III}$						E	$e_{I,II}$	e_I
$e_{I,III}$							E	e_{II}
$e_{I,II,III}$								E

Abb. 9. Forts. 1

M ( )	E	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$
E	E	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$
$e_{I,II}$		E	$e_{I,III}$	$e_{II,III}$
$e_{II,III}$			E	$e_{I,II}$
$e_{I,III}$				E

$M_1(e^1)$	E	e^1
E	E	e^1
e^1	e^1	E



$M_1(h)$	E	h
E	E	h
h	h	E

$M_1(he^1)$	E	he^1
E	E	he^1
he^1	he^1	E

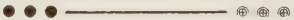


Abb. 9. Forts. 2

$M_5(he)$	E	he_I	he_{II}	he_{III}	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$	$he_{I,II,III}$
E	E	he_I	he_{II}	he_{III}	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$	$he_{I,II,III}$
he_I		E	$e_{I,II}$	$e_{I,III}$	he_{II}	$he_{I,II,III}$	he_{III}	$e_{II,III}$
he_{II}			E	$e_{II,III}$	he_I	he_{III}	$he_{I,II,III}$	$e_{I,III}$
he_{III}				E	$he_{I,II,III}$	he_{II}	he_I	$e_{I,II}$
$e_{I,II}$					E	$e_{I,III}$	$e_{II,III}$	he_{III}
$e_{II,III}$						E	$e_{I,II}$	he_I
$e_{I,III}$							E	he_{II}
$he_{I,II,III}$								E

Abb. 9. Forts. 3

M. ($he_{\ }$)	E	h	$he_{I,II}$	$he_{II,III}$	$he_{I,III}$	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$
E	E	h	$he_{I,II}$	$he_{II,III}$	$he_{I,III}$	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$
h		E	$e_{I,II}$	$e_{II,III}$	$e_{I,III}$	$he_{I,II}$	$he_{II,III}$	$he_{I,III}$
$he_{I,II}$			E	$e_{I,III}$	$e_{II,III}$	h	$he_{I,III}$	$he_{II,III}$
$he_{II,III}$				E	$e_{I,II}$	$he_{I,III}$	h	$he_{I,II}$
$he_{I,III}$					E	$he_{II,III}$	$he_{I,III}$	h
$e_{I,II}$						E	$he_{II,III}$	$e_{II,III}$
$e_{II,III}$							E	$e_{I,II}$
$e_{I,III}$								E

Alle den Permutationsmechanismen zuzuordnenden Gruppen sind Untergruppen der durch das "direkte Produkt" von M_1 mit M_4 generierbaren $G_8 x S_2$-Gruppe (isomorph zur abstrakten $(C_2)^3$-Gruppe).

Zu klären bleibt die Frage, wie sich das ^{19}F-NMR-Spektrum ändert, wenn entsprechend einem Permutationsmechanismus die Fluoratome rasch ihre Plätze wechseln. Tab. 9 und Abb. 9 ist zu entnehmen, welchen Kernumordnungen bei einem Mechanismus Rechnung getragen werden muß. Mit Hilfe dieser Information wird verständlich, welche Parameter (Verschiebungen, Kopplungen) die Feinstruktur des Grenzspektrums bestimmen. Denn es ist die Überlagerung aller durch einen Mechanismus bewirkten Permutationen, die betrachtet werden muß, um zu verstehen, welche Verschiebungen und Kopplungen miteinander "mischen". Im folgenden wird diese Analyse für jeden der sieben reinen Mechanismen kurz skizziert.

Den Mechanismen M_3, M_4 und M_7 ist gemeinsam, daß sie jeweils zwei Konformere ineinander überführen. In Abb. 9 und Tab. 11 sind die Multiplikationstabellen und die charakteristischen Kernpermutationen dieser S_2-Gruppen zusammengefaßt. Bei raschem Platzwechsel der Kerne beobachtet man nicht mehr sechs, sondern nur noch vier verschiedene F,F-Kopplungen zwischen den vier F-Atomen eines Propellerflügels. Während die Kopplungen zwischen den Kernen A und C bzw. B und D im Fall des M_3-Mechanismus durch den simultanen Austausch von A mit C bzw.

Tab. 11. Ableitung der potentiell nachweisbaren F,F-Kopplungen der Mechanismen M_3, M_4 und M_7 im Bereich des raschen Austausches (vgl. Text)

Charakteristische Permutationen

M_3	I	II	III	I	II	III
E	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	●	●	●
e^3	(AC) (BD)	(AC) (BD)	(AC) (BD)	■	■	■

M_4	I	II	III	I	II	III
E	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	●	●	●
n	(AB) (CD)	(AB) (CD)	(AB) (CD)	◆	◆	◆

M_7	I	II	III	I	II	III
E	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	●	●	●
he	(AD) (BC)	(AD) (BC)	(AD) (BC)	◉	◉	◉

Resultierende Kopplungskombinationen

innerhalb eines Flügels	zwischen versch. Flügeln
$[A_1C_1] \triangleq b$	$[A_1A_2/C_1C_2] \triangleq d/s$
$[B_1D_2] \triangleq l$	$[A_1B_2/C_1D_2] \triangleq e/t$
$[A_1B_1/C_1D_2] \triangleq [a/r]$	$[A_1C_2/C_1A_2] \triangleq f/i$
$[A_2D_2/C_1B_1] \triangleq [c/k]$	$[A_1D_2/C_1B_2] \triangleq g/p$
	$[B_1A_2/D_1C_2] \triangleq h/u$
	$[B_1B_2/D_1D_2] \triangleq m/v$
	$[B_1C_2/D_1A_2] \triangleq n/j$
	$[B_2D_2/D_1B_2] \triangleq o/q$
$[A_2B_2] \triangleq a$	$[A_1A_2/B_1B_2] \triangleq d/m$
$[C_1D_2] \triangleq r$	$[A_1B_2/B_1A_2] \triangleq e/h$
$[A_1C_1/B_1D_2] \triangleq b/l$	$[A_1C_2/B_1D_2] \triangleq f/o$
$[A_2D_2/B_2C_1] \triangleq c/k$	$[A_1D_2/B_1C_2] \triangleq g/n$
	$[C_1A_2/D_1B_2] \triangleq i/q$
	$[C_1B_2/D_1A_2] \triangleq p/j$
	$[C_1C_2/D_1D_2] \triangleq s/v$
	$[C_1D_2/D_1C_2] \triangleq t/u$
$[A_2D_1] \triangleq c$	$[A_1A_2/D_1D_2] \triangleq d/v$
$[B_1D_2] \triangleq k$	$[A_1B_2/D_1C_2] \triangleq e/u$
$[A_1C_1/D_1B_1] \triangleq b/l$	$[A_1C_2/D_1B_2] \triangleq f/q$
$[A_1B_1/D_1C_1] \triangleq a/r$	$[A_1D_2/D_1A_2] \triangleq g/j$
	$[B_1A_2/C_1D_2] \triangleq h/t$
	$[B_1B_2/C_1C_2] \triangleq m/s$
	$[B_1C_2/C_1B_2] \triangleq n/p$
	$[B_1D_2/C_1A_2] \triangleq o/i$

B mit D unbeeinflußt bleiben, "mischt" J_{AB} mit J_{CD} und J_{AD} mit J_{CB}. Dieser Sachverhalt wird im folgenden durch "[AB/CD]" und "[AD/CB]" bzw. a/r und c/k symbolisiert. Wie in Tab. 11 beschrieben, überlagern sich die 16 $^{8}J_{FF}$-Kopplungen zwischen den Propellerflügeln paarweise zu 8 verschiedenen, neuen Kopplungen. Insgesamt wird die Linienform der Grenzspektren dieser Mechanismen durch zwei gemittelte Verschiebungs- und 12 Kopplungsparameter bestimmt. Da in keinem Fall die gleichen Verschiebungen oder Kopplungen kombinieren, sollte es einfach sein, die resultierenden Hochtemperaturspektren zu unterscheiden (Tab. 10).

Vergleicht man die Permutierungen der Mechanismen M_1 und M_2, so erkennt man, daß in beiden Fällen das Resultat der Mittelung identisch sein muß. Deshalb genügt es, die vier Kernpermutationen von M_2 zu berücksichtigen, um den Habitus der gemeinsamen Hochtemperaturspektren zu bestimmen (vergl. Abb. 9 und Tab. 12). Die sechs Kopplungen innerhalb eines Propellerflügels kombinieren entsprechend M_3 (vergl. Tab. 11) zu vier neuen, während von den restlichen 16 sich jeweils 4 überlagern.

Auch die Mechanismen M_5 und M_6 zeichnen sich durch ein gemeinsames Grenzspektrum aus. Verfolgt man schrittweise, welche Kerne entsprechend den acht Permutationen austauschen, so findet man, daß innerhalb eines Propellerflügels die Kopplungen zu drei Zweiergruppen kombinieren (Tab.13).

Tab. 12. Ableitung der potentiell nachweisbaren F,P-Kopplungen der Mechanismen M_1 (und M_2) im Bereich des raschen Austausches (vgl. Text)

M_1	Charakteristische Permutationen I	II	III	I	II	III	
							◇ $[A_1C_1] \triangleq$ b
							$[B_1D_1] \triangleq$ l
E	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	●	●	●	$[A_1B_1/C_1D_1] \triangleq$ a/r
e_I	(AC) (BD)	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	■	●	●	$[A_1D_1/C_1B_1] \triangleq$ c/k
e_{II}	(A) (B) (C) (D)	(AC) (BD)	(A) (B) (C) (D)	●	■	●	
e_{III}	(A) (B) (C) (D)	(A) (B) (C) (D)	(AC) (BD)	●	●	■	
$e_{I,II}$	(AC) (BD)	(AC) (BD)	(A) (B) (C) (D)	■	■	●	△ $[A_1A_2/C_1A_2/A_1C_2/C_1C_2] \triangleq$ d/i/f/s
$e_{II,III}$	(A) (B) (C) (D)	(AC) (BD)	(AC) (BD)	●	■	■	$[A_1B_2/C_1B_2/A_1D_2/C_1D_2] \triangleq$ e/p/g/t
$e_{I,III}$	(AC) (BD)	(A) (B) (C) (D)	(AC) (BD)	■	●	■	$[B_1A_2/D_1A_2/B_1C_2/D_1C_2] \triangleq$ h/j/n/u
$e_{I,II,III}$	(AC) (BD)	(AC) (BD)	(AC) (BD)	■	■	■	$[B_1B_2/D_1B_2/B_1D_2/D_1D_2] \triangleq$ m/q/o/v

◇ Resultierende Kopplungskombinationen innerhalb eines Propellerflügels.

△ Resultierende Kopplungskombinationen zwischen verschiedenen Propellerflügeln.

Tab. 13. Ableitung der potentiell nachweisbaren F,F-Kopplungen der Mechanismen M_5 und M_6 im Bereich des raschen Austausches (vgl. Text)

	Charakteristische Permutationen					
M_5	I	II	III	I	II	III
E	(A)(B)(C)(D)	(A)(B)(C)(D)	(A)(B)(C)(D)	●	●	●
he_I	(AD)(BC)	(AB)(CD)	(AB)(CD)	◍	◆	◆
he_{II}	(AB)(CD)	(AD)(BC)	(AB)(CD)	◆	◍	◆
he_{III}	(AB)(CD)	(AB)(CD)	(AD)(BC)	◆	◆	◍
$e_{I,II}$	(AC)(BD)	(AC)(BD)	(A)(B)(C)(D)	■	■	●
$e_{II,III}$	(A)(B)(C)(D)	(AC)(BD)	(AC)(BD)	●	■	■
$e_{I,III}$	(AC)(BD)	(A)(B)(C)(D)	(AC)(BD)	■	●	■
$he_{I,II,III}$	(AD)(BC)	(AD)(BC)	(AD)(BC)	◍	◍	◍
M_6	I	II	III	I	II	III
E	(A)(B)(C)(D)	(A)(B)(C)(D)	(A)(B)(C)(D)	●	●	●
h	(AB)(CD)	(AB)(CD)	(AB)(CD)	◆	◆	◆
$he_{I,II}$	(AD)(BC)	(AD)(BC)	(AB)(CD)	◍	◍	◆
$he_{I,III}$	(AD)(BC)	(AB)(CD)	(AD)(BC)	◍	◆	◍
$ne_{II,III}$	(AB)(CD)	(AD)(BC)	(AD)(BC)	◆	◍	◍
$e_{I,II}$	(AC)(BD)	(AC)(BD)	(A)(B)(C)(D)	■	■	●
$e_{I,III}$	(AC)(BD)	(A)(B)(C)(D)	(AC)(BD)	■	●	■
$e_{II,III}$	(A)(B)(C)(D)	(AC)(BC)	(AC)(BD)	●	■	■

Resultierende Kopplungskombinationen

◈ $[A_1B_1/D_1C_1] \triangleq a/r$

$[A_1C_1/D_1B_1] \triangleq b/l$

$[A_1D_1/B_1C_1] \triangleq c/k$

▲ $[A_1A_2/D_1B_2/B_1D_2/B_1B_2/C_1C_2/A_1C_2/C_1A_2/D_1D_2] \triangleq d/q/o/m/a/f/i/v$

$[A_1B_2/D_1A_2/B_1C_2/B_1A_2/C_1D_2/A_1D_2/C_1B_2/D_1C_2] \triangleq e/j/n/h/t/g/p/u$

◈ $[A_1B_1/D_1C_1] \triangleq a/r$

$[A_1C_1/B_1D_1] \triangleq b/l$

$[A_1D_1/B_1C_1] \triangleq c/k$

▲ $[A_1A_2/B_1B_2/D_1D_2/D_1B_2/B_1D_2/C_1C_2/C_1A_2/A_1C_2] \triangleq d/m/v/q/o/s/i/f$

$[A_1B_2/B_1A_2/D_1C_2/D_1A_2/B_1C_2/C_1D_2/C_1B_2/A_1D_2] \triangleq e/h/u/j/n/t/p/g$

◈ Kombinationen innerhalb eines Propellerflügels.

▲ Kombinationen zwischen verschiedenen Propellerflügeln.

Zwischen den F-Atomen verschiedener, rasch rotierender "Flügel" bleiben nur noch zwei Typen gemittelter Kopplungen übrig.

In Tab. 14 werden die Mechanismen, ihre Permutationen und die sich daraus ergebenden F,F-Kopplungen für den Bereich des raschen Austauschs einander gegenübergestellt. Vor diesem Hintergrund sind die letzten beiden Spalten - speziell die fünfte Spalte in Tab. 10 - zu sehen. Die dort eingeführte Modifikation der *Haigh*schen Standardnotation [28] wurde notwendig, um alle vorhandenen Unterschiede zwischen den sieben Mechanismen zum Ausdruck bringen zu können. Die Spinbezeichnungen in den zusätzlich verwendeten spitzen Klammern beschreiben jeweils gemittelte Umgebungen *eines* Spins.

Tab. 14. Anzahl der Permutationen und der potentiellen Kopplungen für M_0-M_7

Mechanismus	Permutationen	Kopplungen zwischen den 4 Atomen eines Flügels	Kopplungen zwischen Atomen verschiedener Flügel	
M_0 [a]	1	6	16	22
M_1	8	4	4	8
M_2	4	4	4	8
M_3	2	4	8	12
M_4	2	4	8	12
M_5	8	3	2	5
M_6	8	3	2	5
M_7	2	4	8	12

[a] M_0 symbolisiert den langsamen Austausch.

Prinzipiell sollte - entsprechend dem Resultat der theoretischen Analyse - bereits das ^{19}F-Hochtemperaturspektrum eine weitgehende Unterscheidung der einzelnen, "reinen" Mechanismen garantieren (Tab. 10). Ob dies auch in der Praxis möglich ist, hängt von der Qualität der experimentellen Spektren ab. Die in Abschnitt 2 diskutierten ^{19}F-NMR-Tieftemperaturspektren zeigen keine $^{6}J_{FF}$- und $^{8}J_{FF}$-Fernkopplungen; ohne diese sind, wie Spalte 6 in Tab. 10 zeigt, M_1, M_2 und M_3 aber nicht unterscheidbar. Die um diese Information reduzierten Hochtemperaturspektren variieren nur noch in vier der sieben Fälle. Für die maximale Differenzierung müßten die DNMR-Spektren von $\underline{\underline{10}}$-$\underline{\underline{14}}$ in nematischen Phasen als Lösungsmittel registriert werden. Abgesehen von experimentellen Problemen erforderte dann die Berechnung solcher komplexer Spektren besondere, die Gruppentheorie zu Hilfe nehmende Varianten der derzeitig benutzten Rechenprogramme [55].

Wie bereits erwähnt, belegen die Hochtemperaturspektren die chemische Äquivalenz aller 12 F-Atome. An dieser Stelle sei an das nicht durch Fernkopplungen komplizierte 60°C-Spektrum von $\underline{\underline{11}}$ erinnert, dessen durch $^{2}J_{<ABCD><XY>}$ separiertes Dublett in Abb. 4 gezeigt ist. Man hat deshalb nicht zwischen den M_1- M_2- oder M_3-Topomerisierungen, sondern nur noch zwischen den Enantiomerisierungsprozessen M_5 und M_6 zu unterscheiden.

Die Tatsache, daß letztlich zwischen M_5 oder/und M_6 differenziert werden muß, ist nicht neu [56]. Seit langem ist

bekannt, daß sich die in Tab. 10 aufgeführten Mechanismen beträchtlich hinsichtlich ihrer Energiebarrieren unterscheiden [1,8]. Sicherlich ist sowohl der Übergangszustand des M_4- als auch der des M_7-Mechanismus sterisch anspruchsvoller als die übrigen Prozesse. Die Analyse bestätigt, daß die diesen Mechanismen entsprechenden Stereoisomerisierungen zu Recht immer schon als sehr unwahrscheinlich abgetan wurden. Es bleibt festzuhalten, daß zwar alle bisher durchgeführten Untersuchungen die Isomerisierung unter Umkehr des Helixdrehsinns nahelegten, es aber nie gelang, bei gleichzeitigem Ausschluß der Rotationsmechanismen eine rigorose Differenzierung zwischen M_5 und M_6 zu treffen.

4. *Dynamische Analyse sechsfach o-CHF_2-substituierter pyramidaler Triarylverbindungen*

Im letzten Teil von Abschnitt 3 wurde gezeigt, wie sich die Vielzahl konstruierbarer Stereoisomerisierungen sterisch anspruchsvoller, pyramidal gebauter Triarylverbindungen drastisch einengen läßt. Nicht eliminiert wurden folgende Interpretationsmöglichkeiten für das Zustandekommen der experimentell gefundenen Grenzspektren:

- Es gibt nur einen reinen Isomerisierungsprozess. Dann stehen M_5 und M_6 zur Wahl.
- Liegt kein reiner Mechanismus, sondern eine Mischung vor, so kann neben der Mischung von M_5 und M_6 die Möglichkeit einer Beimengung aller anderen Prozesse (Tab. 10) zu M_5 und/oder M_6 nicht ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich sollte sich die Antwort aus der exakten Linienformanalyse der austauschverbreiterten Spektren ergeben, die anschließend für die Verbindungen 10-14 beschrieben wird.

4.1 *Iterative Linienformanalyse mit DNMR5* [15]

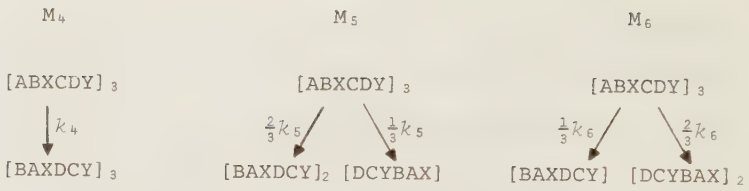
Die Linienformberechnung der DNMR-Spektren CHF_2-substituierter Modellverbindungen ist nicht mehr mit dem klassischen Instrumentarium, das auf den für Austausch modifizierten Blochgleichungen basiert, zu bewältigen. Da die ABX- und CDY-Spinsysteme von 10-14 keine Ensembles unabhängiger Kernspins sind, wird die quantenmechanische Behandlung der Austauschphänomene notwendig.

Die sowohl bezüglich der Notation als auch der resultierenden Rechenzeit effizienteste Formulierung der Theorie zur Linienformberechnung komplizierter austauschverbreiterter NMR-Spektren beruht auf dem Dichtematrixformalismus [57] in der Liouville-Repräsentation der Quantenmechanik [58-61]. Aufbauend auf diesem Formalismus wurden in unserem Arbeitskreis die DNMR-Programme [15,62] entwickelt, wobei mit DNMR5 erstmals ein Programm zur Verfügung steht, das die automatisierte iterative Anpassung zwischen berechneten und experimentellen austauschverbreiterten Spektren erlaubt. Dazu werden die auf Magnetband gespeicherten 4 oder 8 K Datenpunkte direkt in den Rechnerspeicher eingelesen. Um Rechenzeit einzusparen, erfolgt die eigentliche iterative Anpassung mit einem mathematisch aufbereiteten, auf 1 K reduzierten Datensatz. Einzig dieses Auswertungsverfahren garantiert, daß selbst subtilste Linienformvariationen erfaßbar und interpretierbar werden. Gerade wenn sich - wie im vorliegenden Fall zu erwarten war - die theoretischen Kurvenäste der zur Diskussion stehenden mechanistischen Alternativen nicht drastisch unterscheiden, kann eine verläßliche quantitative Analyse nicht auf dem subjektiven visuellen Vergleich zwischen Theorie und Experiment beruhen. Die Bandenformsimulation mit dem DNMR5-Programm ist der traditionellen, auf Versuch und Irrtum beruhenden Auswertungsmethode, nicht nur hinsichtlich Geschwindigkeit und Exaktheit überlegen: Als Konsequenz der iterativen Analyse erhält man nach Konvergenz neben dem optimalen Parametersatz und der zwischen Experiment und Rechnung

vergleichenden Graphik zusätzlich die komplette Fehleranalyse einschließlich der Korrelationsmatrix. Dieses Datenmaterial ist die unabdingbare Voraussetzung für eine realistische Beurteilung der aus den Geschwindigkeitskonstanten zu berechnenden thermodynamischen Aktivierungsgrößen (vgl. Absch. 5).

Die zur Verfügung stehende DNMR5-Version legte nahe, die intramolekularen Austauschprozesse $M_1 - M_2$ als nicht wechselseitigen Austausch zwischen vier gleichpopulierten Kernkonfigurationen ABX, BAX, CDY und DCY aufzufassen. Gegen die prinzipiell auch denkbare Formulierung des Problems als einen Prozeß mit wechselseitigen und nichtwechselseitigen Austauschanteilen sprachen tiefgreifende Programmänderungen. Zu beachten ist dabei, daß jede dieser Kernkonfigurationen in einem bestimmten, durch die Spinsymbole ABCDXY markierten Molekül dreimal auftreten kann und daß im Zuge eines bestimmten chemischen Prozesses gegebenenfalls nur ein Teil einer Konfiguration in eine andere umgewandelt wird. Diesen Verhältnissen kann durch Einführung geeigneter Gewichtsfaktoren Rechnung getragen werden.

Betrachtet man beispielsweise den Austausch zwischen Konfiguration 1 (ABX) und 2 (BAX), so findet man mit Hilfe von Abb. 9 und Tab. 10, daß die dazugehörige Kernkonfigurationsaustauschgeschwindigkeitskonstante $k_{[ABX],[BAX]}$ als Linearkombination der Geschwindigkeitskonstanten von M_1, M_2 und M_3 darzustellen ist; denn nur diese Mechanismen fordern den Austausch zwischen 1 und 2:



Damit ergibt sich:

$$k_{[ABX][BAX]} = k_4 + \tfrac{2}{3}k_5 + \tfrac{1}{3}k_6 \qquad (1)$$

Analog wurden für alle Kernkonfigurationsaustauschkonstanten die jeweiligen mechanistischen Definitionsgleichungen aufgestellt und programmiert.

Diese Darstellung der Konfigurationsaustauschkonstanten als Funktion aller sieben Mechanismen ermöglicht es nun, die Linienformanalyse auf der Basis beliebiger Mechanismuskombinationen zu betreiben. Zu Beginn der Rechnung muß lediglich entschieden werden, welche Mechanismen berücksichtigt werden sollen. Die Geschwindigkeitskonstanten aller anderen Mechanismen werden automatisch als Null angenommen. Für die Konfigurationsaustauschkonstanten ergeben sich dann die der Mechanismusauswahl entsprechenden reduzierten Linearkombinationen. Ihre Platzanweisung in den komplexen, nichthermitischen Untermatrizen, deren Diagonalisierung zur Berechnung der austauschverbreiterten Spektren erforderlich ist, erfolgt wie bisher programmintern. Abb. 10 repräsentiert schematisch die Struktur der gesamten Matrix, wie

ABX	$\frac{2}{3}k_5 + \frac{1}{3}k_6$	0	$\frac{1}{3}k_5 + \frac{2}{3}k_6$
$\frac{2}{3}k_5 + \frac{1}{3}k_6$	BAX	$\frac{1}{3}k_5 + \frac{2}{3}k_6$	0
0	$\frac{1}{3}k_5 + \frac{2}{3}k_6$	CDY	$\frac{2}{3}k_5 + \frac{1}{3}k_6$
$\frac{1}{3}k_5 + \frac{2}{3}k_6$	0	$\frac{2}{3}k_5 + \frac{1}{3}k_6$	DCY

Abb. 10. Schematische Darstellung der Struktur der komplexen nichthermitischen Untermatrizen im zusammengesetzten Liouville-Raum für M_5 und M_6

sie sich für eine Kombination zwischen M_5 und M_6 ergibt. Jeder Block symbolisiert im zusammengesetzten Liouville-Raum eine 3x3- bzw. eine 9x9-Matrix. Die Untermatrizen entlang der Hauptdiagonalen enthalten sowohl Elemente des Kernspin-Liouville-Operators als auch Elemente des Austausch- und Relaxationssuperoperators. In den Nichtdiagonalblöcken stehen dagegen nur die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten.

Schließlich blieb noch das Problem der Zuordnung der vier ^{19}F-Verschiebungen zu lösen. Wie in Abb. 11 skizziert, sind zwei Alternativen zu unterscheiden. Da die wirkliche Anordnung nicht bekannt war, mußten für beide Möglichkeiten separate Kalkulationen durchgeführt werden. Alle in dieser Arbeit zusammengestellten, auf DAVINS [29] Berechnungen beruhenden Ergebnisse (z.B. Tab. 1) sind entsprechend Anordnung 2 tabelliert. Die Berechtigung für diese Interpretation der statischen Tieftemperaturspektren liefert die im folgenden beschriebene Analyse der DNMR-Spektren.

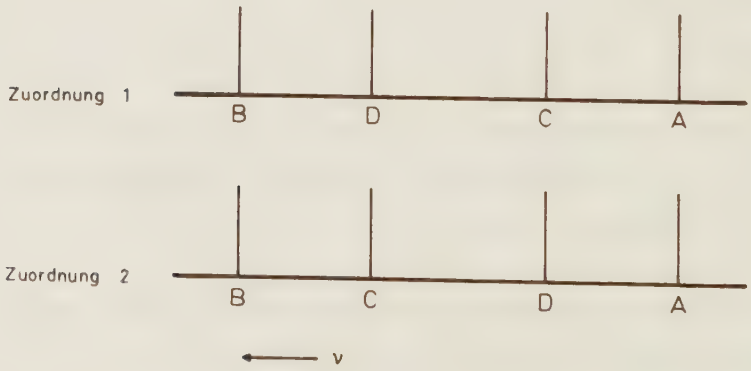


Abb. 11. Alternative Zuordnungen für die Fluoratome A, B, C und D

Ein absolut übereinstimmendes Vorgehen bei der Durchführung der dynamischen Analyse war - sei es aus rechentechnischen oder experimentellen Gründen - nicht möglich. Es wird daher im folgenden jede Verbindung einzeln kurz beschrieben und diskutiert. So sehr die Analysen der einzelnen Verbindungen im Detail von einander abweichen, die Strategie - nämlich ein dreistufiges Vorgehen - blieb immer die gleiche: Vor Beginn der iterativen Kalkulation der Spektren des Koaleszenzbereichs mit DNMR5 [15] hatte eine *exakte Analyse mehrerer Tieftemperaturspektren* mit DAVINS [29] zu erfolgen, um möglichen Temperaturabhängigkeiten der spektroskopischen Parameter Rechnung tragen zu können. Die Kopplungskonstanten und T_2^{eff}-Werte zeigten stets nur minimale, erratische, innerhalb der Standardabweichung liegende Abweichungen und wurden deshalb für alle weiteren Berechnungen gemittelt und konstant gesetzt. Deutliche systematische Temperaturabhängigkeit wurde dagegen für die meisten Verschiebungen nachgewiesen [63]. Anschließend wurden im *Bereich des langsamen Austausches*, soweit die Spektren genügend Feinstruktur aufwiesen und die Parameterkorrelation dies erlaubte, neben den Geschwindigkeitskonstanten auch die Verschiebungen als variierbar vorgegeben. Den dritten und letzten Teil bildete die Berechnung der *Spektren für mittlere und große k-Werte* - nun mit fixierten, aus den Tieftemperaturspektren extrapolierten Verschiebungen.

4.2 *Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsan* (11)

Die Qualität einer DNMR-Analyse wird maßgeblich durch die Güte der das statische Spektrum charakterisierenden Parameter geprägt. Mangelnde Sorgfalt bei der Bestimmung dieser Größen bewirkt systematische Fehler, die auch durch ein noch so exakt arbeitendes DNMR-Programm nicht mehr rückgängig gemacht werden können.

In Tab. 15a sind die Resultate der vier DAVINS-Berechnungen für den Tieftemperaturbereich aufgeführt. Für alle folgenden DNMR5-Rechnungen an 11 wurden die Mittelwerte der Kopplungen und die für das -91.7-°C-Spektrum bestimmten Linienbreiten herangezogen (Tab. 15b).

Die in Abb. 10 mit X und Y bezeichneten Kerne beziehen sich in dieser DNMR5-Kalkulation auf die Protonen der austauschenden diastereotopen CHF_2-Gruppen. Eine Differenzierung zwischen J_{AX} und J_{BX} bzw. J_{CY} und J_{DY} (vgl. Tab. 1) erwies sich als nicht notwendig.

Um die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen so genau wie möglich berücksichtigen zu können, wurden bei der iterativen Linienformanalyse die Geschwindigkeitskonstanten sowie ν_A bis ν_D zur Variation freigegeben. Eine hinreichend geringe Korrelation zwischen diesen Parametern gestattete es, die Spektren im Bereich von -56.6 bis -31.4°C auf diese Weise zu berechnen. In Tab. 16a,b sind die so erhaltenen Verschiebungen, die k_5- sowie k_6-Werte für beide Anordnungen (vgl. Abb. 11) und die resultierende

Tab. 15a. Ergebnisse der DAVINS-Kalkulationen [29] von 11
(^{19}F-chemische Verschiebungen [Hz], Linienbreiten [Hz] und R-Faktoren)

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D
-91.7	1.38	-11141.15(3)	-9464.22(3)	-10057.48(3)	-10385.76(3)
-87.8	1.19	-11133.80(3)	-9468.70(3)	-10059.90(3)	-10387.37(3)
-79.8	1.13	-11117.02(3)	-9478.29(3)	-10064.31(3)	-10390.13(3)
-75.3	1.43	-11107.17(4)	-9484.52(4)	-10067.23(4)	-10391.80(4)

T[°C]	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AB\cdot X}\rvert$	$\lvert J_{CD\cdot X}\rvert$	Linienbreite
-91.7	294.87(4)	301.42(9)	53.89(4)	54.08(3)	9.94(3)
-87.8	294.91(3)	301.41(9)	53.93(4)	54.11(3)	9.93(2)
-79.8	**294.96(4)**	**301.84(9)**	**53.94(4)**	**54.07(4)**	**11.18(3)**
-75.3	295.00(6)	301.89(12)	53.85(5)	54.10(4)	12.77(4)

Tab. 15b. Gemittelte, für die DNMR5-Rechnungen verwendete Kopplungen [Hz] und Linienbreiten [Hz] von 11

$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AB\ X}\rvert$	$\lvert J_{CD\ Y}\rvert$	Linienbreite
294.94	301.64	53.90	54.09	9.94

Tab. 16a. Iterativ kalkulierte chemische Verschiebungen [Hz], R-Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] im Temperaturbereich von -56.6 bis -31.4°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 11

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	
-56.6	0.29	-11091.9(3)	-9552.1(3)	-10428.5(1)	-10108.3(1)	Zuordnung 1
-46.8	0.18	-11063.1(5)	-9558.4(5)	-10431.1(3)	-10108.3(3)	(B D C A)
-41.1	0.10	-11046.5(8)	-9562.3(8)	-10433.5(5)	-10107.2(5)	
-38.6	0.13	-11028.6(10)	-9573.8(10)	-10435.5(7)	-10105.4(7)	
-31.4	0.09	-10995.6(20)	-9579.3(20)	-10430.7(18)	-10110.0(18)	
-56.6	0.28	-11092.3(3)	-9541.4(3)	-10109.1(1)	-10427.8(1)	Zuordnung 2
-46.8	0.15	-11066.1(4)	-9555.0(4)	-10112.8(2)	-10427.2(2)	(B C D A)
-41.1	0.06	-11053.8(6)	-9554.7(6)	-10114.0(3)	-10427.4(3)	
-38.6	0.12	-11040.2(9)	-9562.1(9)	-10116.8(4)	-10425.3(4)	
-31.4	0.08	-11018.6(20)	-9560.2(21)	-10114.3(6)	-10427.4(7)	

T[°C]	Abb.	Zuordnung 1		Zuordnung 2	
		k_5	k_6	k_5	k_6
-56.6(5)	12	151.6(4.8)	10.9(3.8)	161.3(4.1)	5.1(3.3)
-46.8(5)	12	405.0(10.5)	2.1(8.9)	415.8(5.6)	0.9(4.7)
-41.1(5)	12	546.4(15.8)	58.6(15.3)	654.6(5.9)	0.7(4.3)
-38.6(5)	12	727.0(20.4)	16.1(16.9)	805.3(8.0)	0.8(5.2)
-31.4(5)	-	569.0(34.9)	543.6(32.8)	1366.0(12.6)	0.6(6.5)

Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen zusammengefaßt.

Tab. 16b. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen [Hz/°C] $\nu_A - \nu_D$ von $\underset{\sim}{11}$
(Anpassung der Werte aus Tab. 15a/16a an eine Geradengleichung; alle Werte in Hz)

Verschiebung	Richtungskoeffizient	Achsenabschnitt
ν_A	2.638 (0.034)	-515.277 (2.418)
ν_B	-1.053 (0.041)	826.541 (3.099)
ν_C	-0.300 (0.020)	301.398 (1.615)
ν_D	-10428.25 (Referenz)	

Es ist bekannt, daß im Bereich mittlerer Austauschgeschwindigkeiten (-46.8 bis -31.4°C) die Linienform besonders empfindlich auf mechanistische Faktoren anspricht [4]. Wenn eine Differenzierung zwischen den zur Diskussion stehenden Mechanismen und Anordnungen möglich ist, so sollte sich diese aus Tab. 16a ergeben.

Für Zuordnung 2 findet man eine geringfügig bessere Übereinstimmung (R-Faktor) zwischen Experiment und Rechnung; außerdem konvergiert k_6 gegen Null. Obwohl für die Zuordnung 1 die Standardabweichungen der k-Werte um den Faktor 2-3 größer sind, ist auch diese Anpassung an das Experiment sehr gut. Sie führt jedoch zu einer Linearkombination von M_5 und M_6, bei der eine der Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur abnimmt (zwischen -38.6 und -31.4°C) und die andere

ein erratisches Verhalten zeigt. Diese physikalisch unsinnigen Resultate können nur bedeuten, daß Zuordnung 1 falsch ist ! Konsequenterweise ist für die Enantiomerisierung von $\underline{\underline{11}}$ *allein* M_5 verantwortlich.

Abb. 12 zeigt die experimentellen und die für Anordnung 2 (Tab. 16a) berechneten, übereinander gezeichneten Spektren. Trotz der vier "Spikes", die von Zersetzungsprodukten herrühren, weichen z.B. im -41.1°C-Spektrum das experimentelle und berechnete Spektrum nur um 0.06% voneinander ab, und nie überschreitet während der gesamten quantitativen Bandenformanalyse der *R*-Faktor die 0.29%-Grenze (Tab. 16 und 17). Nachdem M_6 bzw. eine Kombination aus M_5 und M_6 anhand Tab. 16a verneint werden kann, ist jetzt auch die Möglichkeit einer Beimischung anderer Prozesse zu M_5 zu verwerfen. Die nicht mehr zu übertreffende Übereinstimmung des Experiments mit den auf der Basis von M_5 kalkulierten Spektren läßt keinen Freiraum für einen meßbaren Beitrag anderer Mechanismen.

In Tab. 17 sind die k_5-Werte für die restlichen Temperaturen aufgeführt. Die diesen DNMR5-Rechnungen zugrundeliegenden Verschiebungen ergaben sich durch lineare Extrapolation der den -91.7- bis -31.4°C-Spektren entnommenen Werte. Es erwies sich als vorteilhaft, nicht die absoluten δ-Werte zu extrapolieren, sondern die Temperaturabhängigkeit der Differenzen bezüglich der temperaturstabilsten Verschiebung zu berechnen; im vorliegenden Fall $_D$ (Tab. 16b). In den sich anschließenden

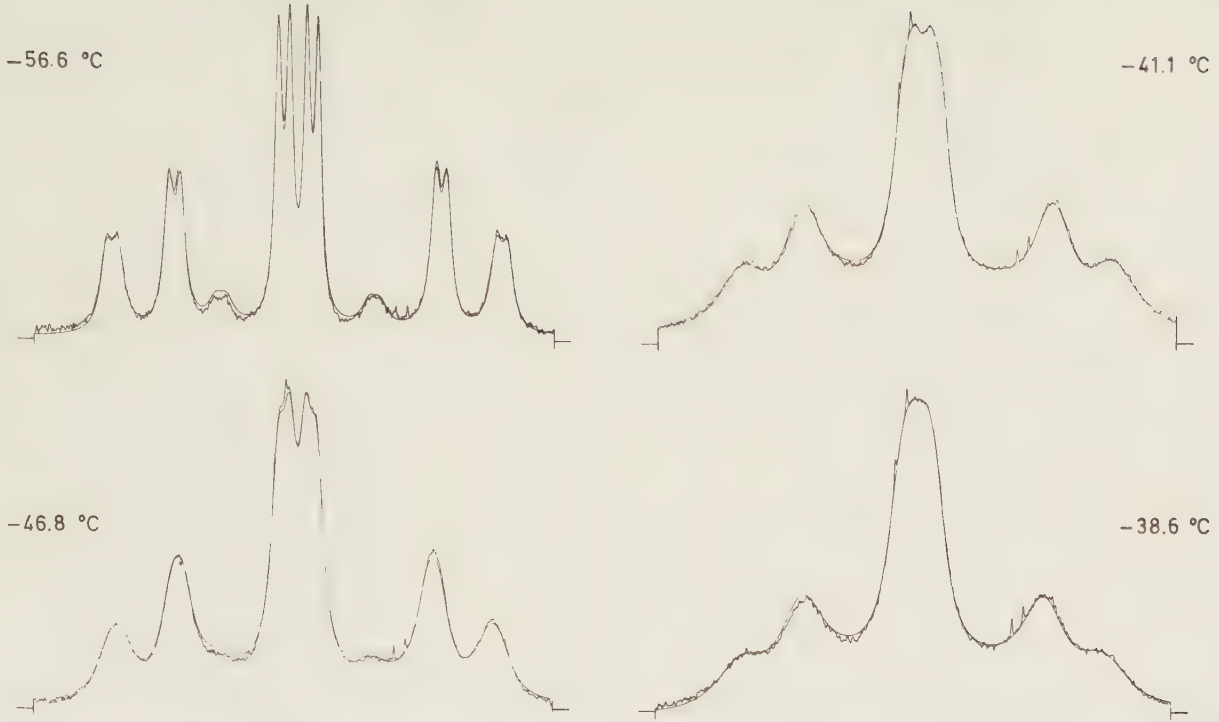


Abb. 12. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 11 in Aceton-d_6 . Die theoretische Bandenform wurde mit der Zuordnung 2 (vgl. Abb. 11) und unter Annahme einer möglichen Mechanismusmischung von M_5 und M_6 (vgl. Tab. 16a) berechnet.

Tab. 17. Iterativ kalkulierte Geschwindigkeitskonstanten k_s [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von -21.5 bis +60.6°C für die Zuordnung 2 von 11

T[°C]	Abb.	k_s	R(%)
-25.1(5)[a]		2193.8(11.3)	0.08
-18.1(5)		3542.3(14.9)	0.04
-11.9(5)	13	5466.4(14.7)	0.04
-1.5(5)		10659.6(25.5)	0.06
7.3(5)		17680.6(51.4)	0.07
14.9(5)	13	28487.5(102.9)	0.08
23.5(5)		48496.9(155.3)	0.08
32.8(5)		89631.0(260.0)	0.07
51.6(5)		572863.6(5329.1)	0.09
60.6(5)	13	$>10^7$ -	-

[a] Die gemessenen Temperaturabweichungen lagen bei 90% aller Messungen im Bereich von ±0.1°C.

DNMR5-Berechnungen wurden neben M_s auch bezüglich des Spektrenursprungs und der beiden Basislinienparameter iteriert [15,64]. Pro Spektrum betrug die Rechenzeit etwa drei bis zwanzig Sekunden. Für den Bereich des schnellen Austausches belegen die in Abb. 13 gezeigten ^{19}F-Spektren die gute Anpassung. Damit gelang zum ersten Mal eine eindeutige Mechanismuszuweisung für die intramolekulare Rotation in pyramidalen Triarylverbindungen.

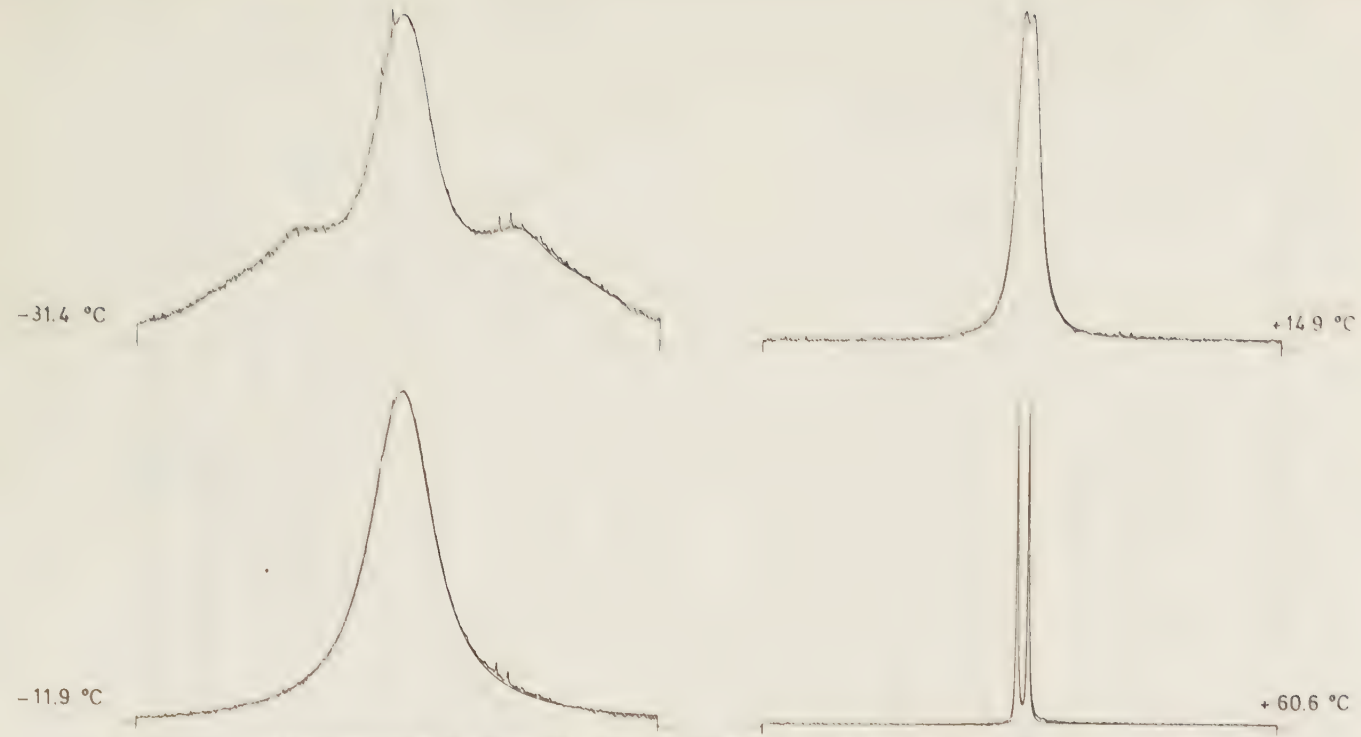


Abb. 13. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 11 in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit der Zuordnung 2 (vgl. Abb. 11) und unter Annahme von Mechanismus M_5 berechnet (vgl. Tab. 17)

Eine Anpassung der in den Tab. 16a und 17 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten an die *Eyring*-Gleichung (2) lieferte eine Aktivierungsenthalpie

$$k = \kappa \, (k_B T/h) \exp(\Delta H^{\ddagger}/RT) \exp(-\Delta S^{\ddagger}/R) \qquad (2)$$

$\Delta H^{\ddagger}$ von 8.71 ± 0.12 kcal mol^{-1} und eine Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ von -7.80 ± 0.45 cal mol^{-1} K^{-1} (Abb. 14). Das zur Berechnung der Aktivierungsparameter verwendete Rechenprogramm ACTPAR erlaubt die unabhängige Berücksichtigung der Einzelfehler in den k-Werten und Temperaturen (Tab. 16a und 17) [65].

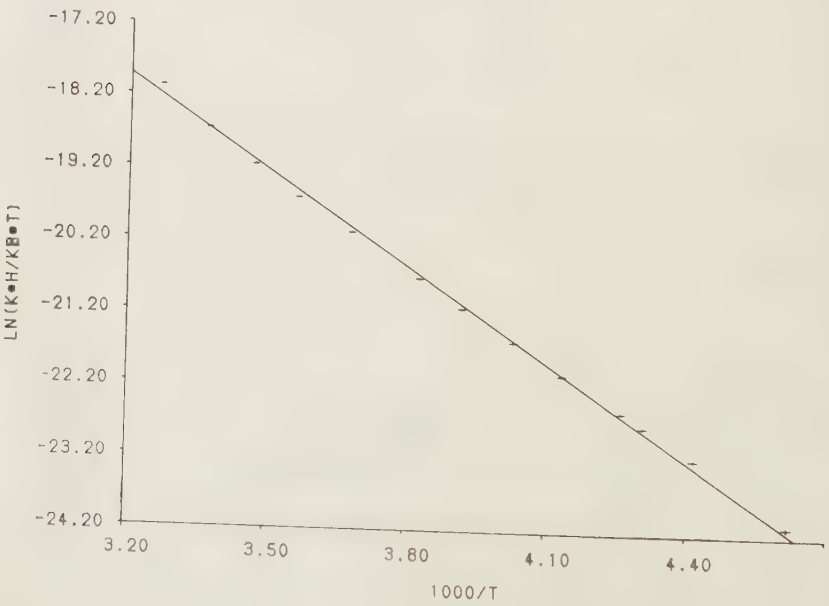


Abb. 14. Graphische Darstellung der Anpassung der k_5-Werte von 11 an die *Eyring*-Gleichung (vgl. Tab. 37)

4.3 *Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsanoxid* (14)

Das Auftreten von As,F-Fernkopplungen (Tab. 3 und Abb. 5) erforderte teilweise ein anderes Vorgehen. Unverändert erfolgte jedoch die Ermittlung der statischen Parameter im Temperaturbereich unterhalb nennenswerter Austauschverbreiterung mit Hilfe des iterativen Rechenprogramms DAVINS [29], das die Berücksichtigung von Spinquantenzahlen bis zu 9/2 erlaubt (Tab. 18a). Zu den Zahlenwerten in Tab. 18a ist zu bemerken, daß die schlechten *R*-Faktoren ihre Ursache in deutlich verschiedenen T_2^{eff}-Werten für die AB- und CD-^{19}-F-Kerne haben (siehe unten). Außerdem zeigen die Verschiebungen um ein Vielfaches geringere Temperaturabhängigkeiten als im Fall der Arsenverbindung.

Da das DNMR5-Programm [15] nur für Atome mit den Spinquantenzahlen 0 und 1/2 konzipiert wurde, die besagten Fernkopplungen aber in die Kalkulation einbezogen werden mußten, wurde der ^{75}As-Kern (I = 3/2) auf Umwegen simuliert. Die X- und Y-Positionen der Austauschmatrix (Abb. 10) wurden durch ein fiktives As-Isotop mit I = 1/2 besetzt. Die geminalen H,F-Kopplungen erzeugte man durch Verschiebung der berechneten Linienform um den anhand Tab. 18a ermittelten Durchschnittswert dieser Kopplung (Tab. 18b). Durch Überlagerung der beiden Teilspektren erhielt man das gesamte Spektrum. Die mit dieser Näherung in die exakte Bandenformanalyse eingebrachte Ungenauigkeit ist bedeutungslos, wenn man bedenkt, daß die Abweichung der einzelnen H,F-Kopplungen vom Mittelwert bei etwa 1 Hz liegt

Tab. 18a. Ergebnisse der DAVINS-Kalkulationen [29] von 14
(^{19}F-chemische Verschiebungen [Hz], Linienbreiten [Hz] und R-Faktoren)

ϑ [°C]	R (%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	Linienbreite
-23.3	8.18	-11085.66(1)	-9644.16(3)	-9795.91(2)	-10240.24(3)	1.76(2)
-1.6	2.20	-11084.27(1)	-9651.52(3)	-9803.19(3)	-10249.33(3)	3.07(2)
4.3	1.41	-11083.40(1)	-9653.20(4)	-9804.47(4)	-10251.42(4)	4.55(2)
9.3	1.52	-11082.27(2)	-9654.66(4)	-9805.52(5)	-10253.27(5)	6.24(4)
14.8	1.44	-11081.25(3)	-9656.90(5)	-9807.19(6)	-10255.73(5)	8.32(5)

ϑ [°C]	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AB<X}\rvert$	$\lvert J_{CD<Y}\rvert$	$\lvert J_{MA}\rvert$ [a]	$\lvert J_{MB}\rvert$	$\lvert J_{MC}\rvert$	$\lvert J_{MD}\rvert$
-23.3	298.02(2)	307.14(6)	55.41(2)	53.86(6)	0	2.52(2)	3.31(2)	2.79(2)
-1.6	298.86(2)	307.02(7)	55.33(2)	53.86(4)	0	2.66(2)	3.41(2)	2.79(2)
4.3	299.03(3)	306.89(9)	55.27(3)	53.83(5)	0	2.80(2)	3.51(2)	2.78(2)
9.3	299.26(4)	306.97(11)	55.20(4)	53.88(6)	0	2.92(3)	3.49(3)	2.71(3)
14.8	299.52(5)	307.18(12)	55.12(5)	53.89(3)	0	3.05(4)	3.39(4)	2.50(4)

a) Diese Kopplung wurde bei den iterativen Berechnungen auf 0 fixiert gehalten.

Tab. 18b. Gemittelte, für die DNMR5-Rechnungen verwendete Kopplungen [Hz] und Linienbreiten [Hz] von 14

$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{ABCD><XY>}\rvert$	$\lvert J_{MA}\rvert$	$\lvert J_{MB}\rvert$	$\lvert J_{MC}\rvert$	$\lvert J_{MD}\rvert$	Linienbreite $\nu_{A,B}$	Linienbreite $\nu_{C,D}$
298.94	307.04	54.57	0	5.61	5.72	5.08	2.61	4.90

(Tab. 1 und 18a), die DNMR5-Berechnungen aber einen Meßbereich von 2.5 kHz überstreichen. Abschließend wurde die Simulation des As-Kerns durch eine iterative DNMR5-Kalkulation des -23°C-Spektrums optimiert, wobei die As,F-Kopplungen und die Linienbreiten dem "Spin-1/2-Charakter" angepaßt wurden (Abb. 15). Mit 5.61, 5.08 und 5.72 Hz bewirkte der "As-Kunstkern" gegenüber dem Ergebnis der DAVINS-Rechnungen eine Verdopplung der As,F-Kopplungen bei gleichzeitig sowohl für die CD-Fluorkerne (4.90 Hz) als auch für die AB-Fluorkerne (2.61 Hz) zunehmender Linienbreite. Auch dieser Eingriff gefährdete nicht die Güte der DNMR-Analyse, da die tatsächlichen As,F-Kopplungen sehr

Abb. 15. Beobachtetes und darüber geplottetes berechnetes ^{19}F-NMR-Spektrum von $\underline{\underline{14}}$ in Acéton-d_6 (-23.3°C). Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 2 (vgl. Abb. 11), Mechanismus M_5 und den im Text beschriebenen Annahmen bezüglich der As,F-Kopplung berechnet.

sehr klein sind und sie nur im Bereich des extrem langsamen Austausches die Linienform entscheidend beeinflussen; genau dieser Bereich ist jedoch für exakte mechanistische Studien von sekundärer Bedeutung. Zudem belegt eine Berechnung des nur geringfügig austauschverbreiterten 14.8°C-Spektrums mit dem in Tab. 18b angegebenen Parametersatz (Abb. 16), daß das oben beschriebene Vorgehen gerechtfertigt ist.

Die rigorose Analyse der austauschverbreiterten Spektren erwies sich im Vergleich zur Arsanverbindung, wo sie nur wegen des exzellenten S/N-Verhältnisses möglich wurde, als wesentlich weniger kritisch. Dies ist auf die im Spektrum sichtbaren Fernkopplungen und das unsymmetrischere Verschiebungsmuster zurückzuführen (vergl. Abb. 4 und 5). Deshalb reagiert im Bereich mittlerer Austauschgeschwindigkeiten die Linienform deutlich empfindlicher auf die jeweils vorgegebenen Zuordnungsalternativen (Abb. 16). Tab. 19a präsentiert die Ergebnisse der DNMR5-Kalkulationen beider Anordnungen einschließlich der berechneten Verschiebungen für kleine k-Werte. Wieder besticht die Konformität der DAVINS- und DNMR5-Iterationen bezüglich der berechneten Verschiebungen trotz der oben beschriebenen Näherungen. Die zur Extrapolation verwendeten Anpassungen der Verschiebungsdifferenzen an eine lineare Temperaturfunktion sind in Tab. 19b zusammengefaßt. Das Kernstück dieser quantitativen Bandenformanalyse bilden Tab. 20 und Abb. 16. Daß bis etwa 34°C keine Unterscheidung zwischen Anordnung 1 und 2 (Tab. 19a und 20) getroffen werden kann, ist nicht verwunderlich, sondern entspricht durchaus der Theorie. Diese

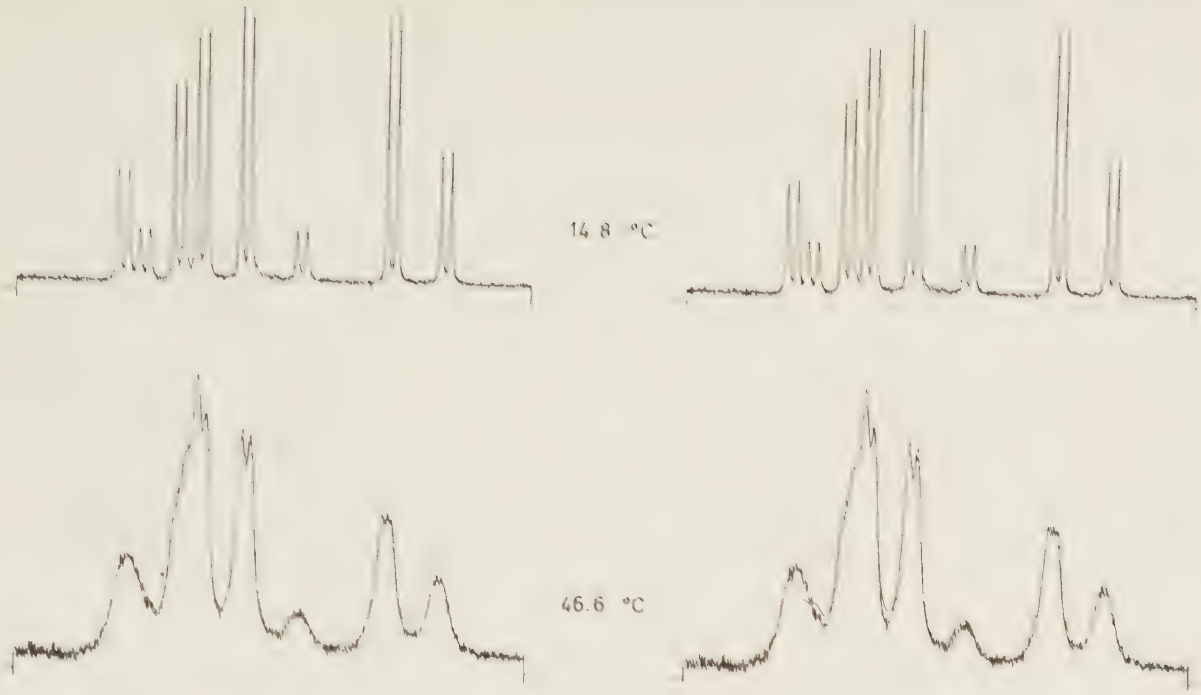


Abb. 16. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 14 in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 1 (rechts) und Zuordnung 2 (links; siehe Abb. 11) und unter Annahme einer möglichen Mechanismusmischung von M_5 und M_6 (vgl. Tab. 20) berechnet

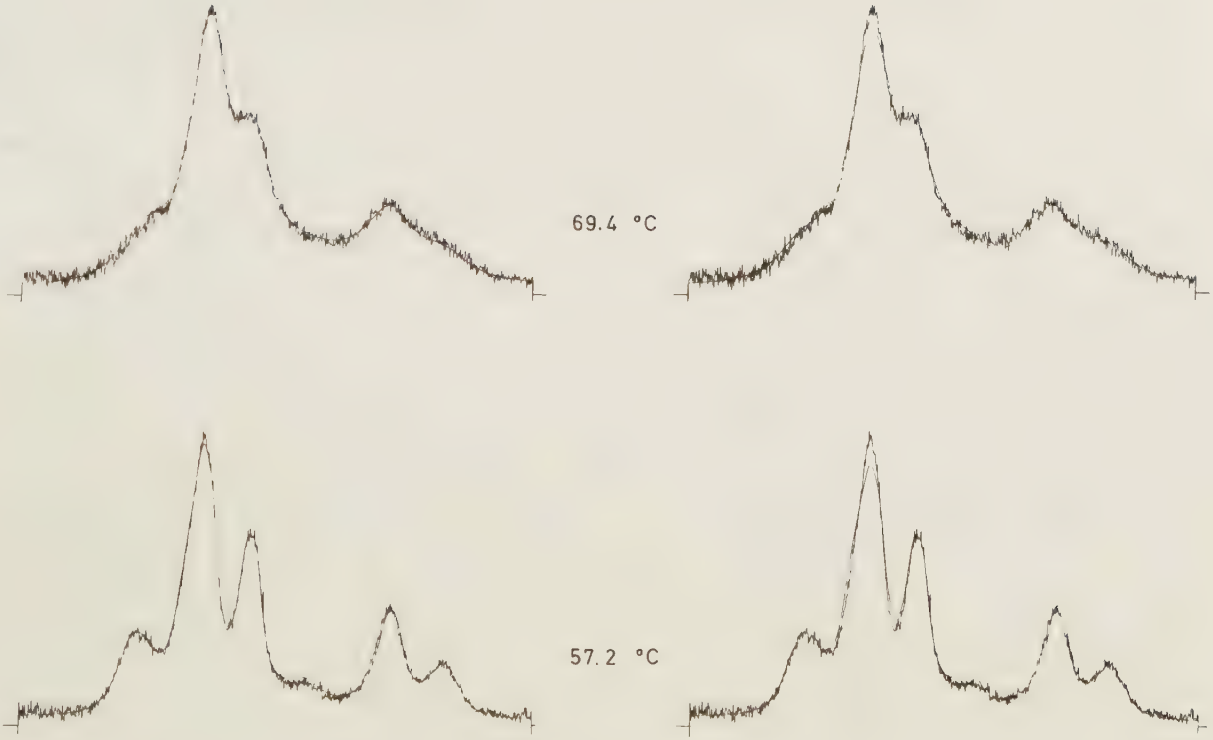


Abb. 16. Forts.

Tab. IVa. Relativ kalkulierte chemische Verschiebungen [Hz] , R-Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] im Temperaturbereich von -1.6 bis +9.3°C für die Zuordnungen 1 und 2 von ^{14}

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	
-1.6	10.23	-11084.87(8)	-9651.36(14)	-10249.40(19)	-9803.06(20)	Zuordnung 1
4.3	1.55	-11083.44(3)	-9653.39(4)	-10251.29(7)	-9804.55(6)	(B D C A)
9.3	0.88	-11082.27(4)	-9654.61(5)	-10253.28(6)	-9805.31(6)	
-1.6	3.66	-11084.41(3)	-9651.25(5)	-9802.94(11)	-10249.41(10)	Zuordnung 2
4.3	1.56	-11083.14(3)	-9653.37(4)	-9804.58(6)	-10251.28(7)	(B C D A)
9.3	0.89	-11082.27(4)	-9654.54(5)	-9805.40(6)	-10253.22(6)	

T[°C]	Zuordnung 1		Zuordnung 2	
	k_5	k_6	k_5	k_6
-1.6	3.1(3.9)	6.6(3.8)	1.1(1.6)	3.1(1.6)
4.3	7.0(1.5)	2.1(1.5)	7.1(1.5)	2.0(1.5)
9.3	13.4(1.5)	3.2(1.4)	13.8(1.5)	2.8(1.4)

Tab. 19b. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen [Hz/°C] $\nu_A - \nu_D$ von $\underline{\underline{14}}$
(Anpassung der Werte aus Tab. 18a/19a an eine Geradengleichung; alle Werte in Hz)

Verschiebung	Richtungskoeffizient	Achsenabschnitt
ν_A	-11088.25 (Referenz)	
ν_B	-0.415 (0.029)	1431.747 (0.373)
ν_C	-0.380 (0.017)	1280.290 (0.215)
ν_D	-0.485 (0.025)	833.838 (0.322)

besagt, daß die anfangs durch Austausch hervorgerufene Linienverbreiterung unabhängig von den Verschiebungsdifferenzen ist. Erst bei signifikanter Überlappung ist eine höhere Empfindlichkeit der Linienform hinsichtlich des Mechanismus und der Verschiebungsanordnung gegeben.

Für Zuordnung 1 enden die Iterationscyclen bei deutlich schlechteren *R*-Faktoren und größeren Standardabweichungen für die *k*-Werte. Übereinstimmend sprechen auch die dazugehörigen Graphiken (Abb. 16, rechts) gegen diese Anordnung. Dazu kommt, daß nicht einzusehen ist, weshalb der bei tiefen Temperaturen vorherrschende M_5-Mechanismus bei hohen Temperaturen nahezu vollständig durch M_6 ersetzt werden sollte. Ganz im Gegensatz wird eine sehr gute Anpassung auf der Basis von Anordnung 2 erreicht. Daß gleichzeitig M_6 fast ausnahmslos gegen Null konvergiert (Tab. 20 und Abb. 16), entspricht den bei der Arsanverbindung $\underline{\underline{11}}$ erhaltenen Befunden. Die hohe Korrelation

Tab. 20. Iterativ berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von +14.8 bis +123.5°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 14

T [°C]	Abb.	Zuordnung 1		R(%)	Zuordnung 2		R(%)
		k_5	k_6		k_5	k_6	
14.8	16	25.2(1.6)	0.0(1.5)	0.76	26.3(1.7)	0.0(0.2)	0.81
34.3		99.1(7.4)	13.4(6.2)	1.35	118.6(4.0)	0.9(4.5)	1.03
40.2		87.5(9.3)	70.4(7.9)	1.04	168.3(4.3)	2.8(4.2)	0.57
46.6	16	75.2(12.9)	148.7(11.4)	1.05	251.5(5.0)	4.4(4.4)	0.45
52.1		28.7(16.5)	260.6(15.2)	1.14	324.4(5.2)	21.8(4.2)	0.39
57.2	16	15.2(21.4)	387.7(20.4)	1.03	491.2(5.5)	9.4(4.8)	0.31
62.9		1.8(29.2)	568.5(28.9)	0.91	734.4(7.0)	0.0(6.9)	0.33
69.4	16	6.3(45.4)	881.7(46.4)	0.71	1090.7(11.4)	0.0(11.7)	0.42
75.4		7.2(98.5)	1448.4(100.3)	0.75	1523.7(19.7)	48.8(17.6)	0.42
81.0		2.1(151.2)	2053.3(153.3)	0.66	2087.8(32.7)	86.9(21.8)	0.35
88.0		4.4(130.5)	3387.4(164.9)	0.21	5101.4(66.8)	0.0(83.1)	0.55
95.1		34.0(183.9)	4043.9(250.8)	0.23	5505.7(40.7)	20.0(61.1)	0.18
106.4		516.0(902.6)	5667.0(1211.9)	0.54[a)]	0.0(2506.1)	14585.0(4775.8)	0.38[a)]
123.5		3147.4(1075.4)	2302.6(1293.6)	2.07[a)]	200.6(3441.6)	13344.1(6576.6)	1.22[a)]

a) Korrelationskoeffizient ≥ 0.9999.

von M_5 und M_6 verhindert sinnvolle Ergebnisse in den Fällen der 106.4- und 123.5°C-Spektren.

Iteriert man bei Anordnung 2 allein auf M_5, kommt es, wie der Vergleich zwischen Tab. 20 und 21 lehrt, zu keiner signifikanten Resultatsveränderung (vgl. auch Abb. 17). Das bedeutet, daß innerhalb der durch das S/N-Verhältnis der experimentellen Spektren vorgegebenen Erfassungsgrenze weder eine Beimischung des Mechanismus M_6 noch irgendeiner der anderen Mechanismen beobachtet werden kann, mit anderen Worten, wie bei $\underline{\underline{11}}$ ist auch bei $\underline{\underline{14}}$ M_5 der einzig nachweisbare Mechanismus.

Tab. 21. Iterativ kalkulierte Geschwindigkeitskonstanten k_5 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von +14.8 bis 123.5°C für Zuordnung 2 von $\underline{\underline{14}}$

T[°C]	Abb.	k_5	R(%)	T[°C]	Abb.	k_5	R(%)
14.8(2)		24.6(0.3)	0.76	69.4(3)		1076.3(8.2)	0.42
34.3(3)	17	114.8(1.0)	0.97	75.4(3)	17	1562.0(14.7)	0.43
40.2(3)		171.9(1.2)	0.57	81.0(3)		2186.9(24.2)	0.36
46.6(3)		256.6(1.9)	0.46	88.0(7)		4818.7(42.3)	0.28
52.1(3)	17	347.8(2.5)	0.40	95.1(3)	17	5442.4(30.4)	0.16
57.2(3)		500.0(3.2)	0.37	106.4(3)		7691.3(51.0)	0.42
62.9(3)		724.9(4.7)	0.33	123.5(3)		7703.3(98.4)	1.5

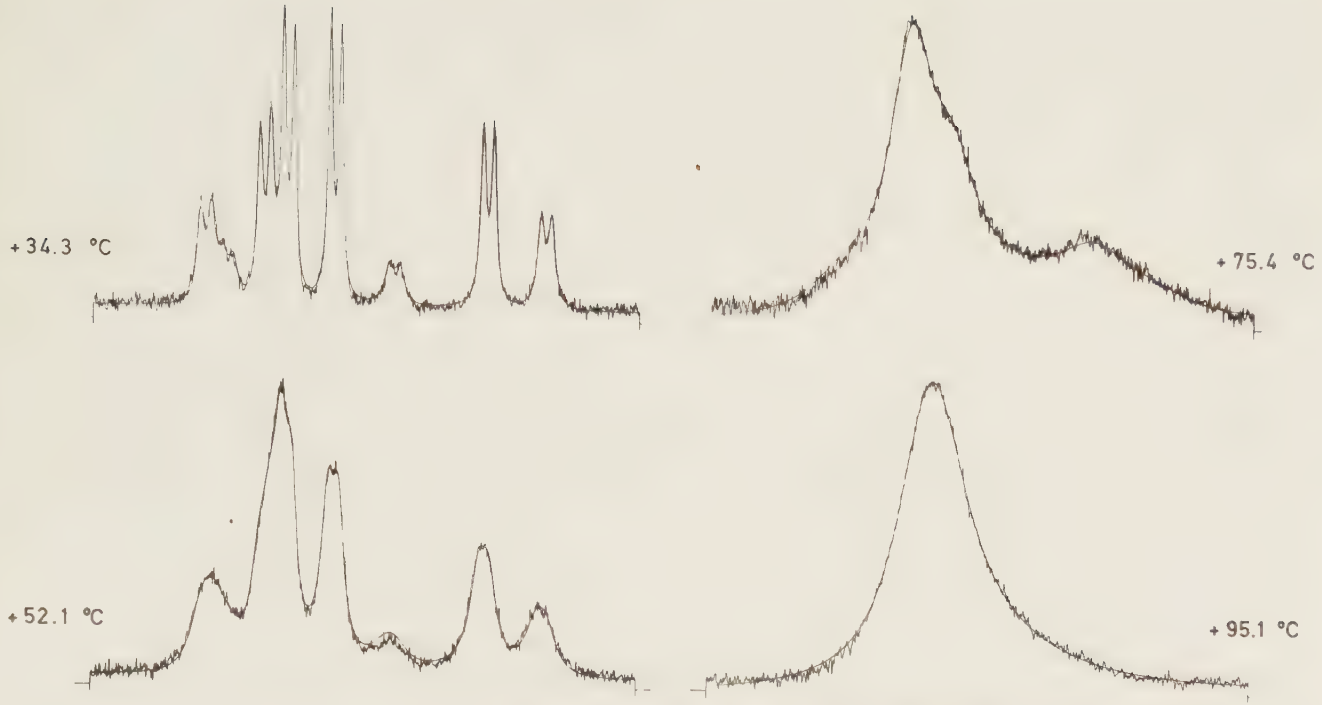


Abb. 17. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 14 in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 2 (vgl. Abb. 11) und unter Annahme von Mechanismus M_5 berechnet (vgl. Tab. 21).

Die quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der in Tab. 21 angegebenen k-Werte nach *Eyring* ergab für $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ Werte von 13.01 ± 0.12 kcal mol^{-1} bzw. -6.948 ± 0.35 cal mol^{-1} K^{-1} (Abb. 18).

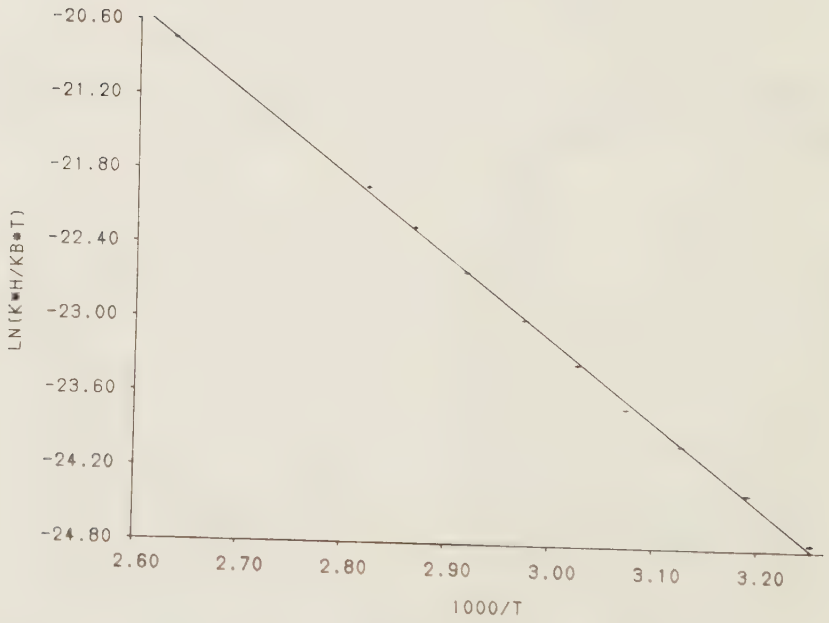


Abb. 18. Graphische Darstellung der Anpassung der k_s-Werte von 14 an die *Eyring*-Gleichung (vgl. Tab. 37)

4.4 *Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]phosphanoxid* (13)

Die Berechnung der ^{19}F-DNMR-Spektren des sterisch anspruchsvollen Phosphanoxids 13 vervollständigt den Beweis des M_S-Mechanismus. Die Linienformanalyse dieser aus 20 Spektren bestehenden Serie bot zu keinem speziellen Vorgehen Anlaß und soll, da sie der in Abschnitt 4.3 für das Arsanoxid 14 beschriebenen sehr ähnlich ist, hier nur kurz kommentiert werden.

An das automatische Analysenverfahren der fünf Tieftemperaturspektren (Tab. 22a) zur Ermittlung der zahlreichen statischen Parameter (Tab. 22b) und deren Temperaturabhängigkeit schloß sich die erste Serie von DNMR5-Rechnungen an. Um die P,F-Fernkopplungen berücksichtigen zu können, wurde dem ^{31}P-Kern die Rolle des X- bzw. Y-Kerns in der Austauschmatrix zugewiesen und das gesamte Spektrum, wie unter 4.3 ausführlicher beschrieben, durch Addition zweier Teilspektren erzeugt. Die Iteration bezüglich Mechanismuskombinationen und Verschiebungen führte bis zu 53.4°C zu sinnvollen Ergebnissen (Tab. 23a). Anhand der aus beiden Anordnungen gemittelten Verschiebungsdifferenzen dieser Berechnungen wurde auf die Verschiebungen im Hochtemperaturbereich geschlossen (Tab. 23b). Eine signifikante Temperaturabhängigkeit ergab sich für keine der vier Verschiebungen. Zahlenmäßig zeichnet sich etwa ab 60°C bis einschließlich 120.5°C - der höchsten experimentell erreichbaren Temperatur - die klare Favorisierung der Zuordnung 2 bei reinem M_S-Mechanismus ab (Tab. 23a und 24). Daß sich diese

Tab. 22a. Ergebnisse der DAVINS-Kalkulationen [29] von 13
(^{19}F-chemische Verschiebungen [Hz], Linienbreiten [Hz] und *R*-Faktoren)

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	Linienbreite
-21.9	8.30	-10584.24(2)	-9845.82(3)	-9804.24(3)	-10157.86(3)	2.76(2)
-11.4	9.17	-10589.07(2)	-9845.79(3)	-9806.57(3)	-10166.65(3)	2.69(2)
-2.7	7.85	-10594.17(2)	-9846.24(3)	-9808.51(3)	-10173.83(3)	2.78(2)
7.8	2.58	-10598.95(2)	-9847.91(4)	-9810.57(4)	-10182.86(4)	5.28(3)
15.5	2.37	-11602.28(2)	-9847.57(4)	-9811.41(4)	-10188.50(4)	5.45(3)

T[°C]	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AX}\rvert$	$\lvert J_{BX}\rvert$	$\lvert J_{CY}\rvert$	$\lvert J_{DY}\rvert$	$\lvert J_{MA}\rvert$ [a)]	$\lvert J_{MB}\rvert$	$\lvert J_{MC}\rvert$	$\lvert J_{MD}\rvert$
-21.9	300.84(4)	307.02(8)	54.15(3)	54.69(5)	54.19(5)	53.73(5)	0	5.80(5)	4.42(4)	5.48(5)
-11.4	301.10(4)	307.30(8)	54.15(3)	54.70(5)	54.27(5)	53.76(5)	0	5.81(5)	4.63(5)	5.50(5)
-2.7	301.43(4)	307.58(7)	54.16(3)	54.49(5)	54.26(5)	53.80(5)	0	5.65(5)	4.91(5)	5.50(5)
7.8	302.04(5)	306.49(11)	54.22(5)	54.61(8)	53.82(8)	53.82(8)	0	4.80(6)	4.80(5)	5.20(6)
15.5	302.45(5)	307.44(10)	54.28(5)	55.42(8)	54.59(8)	53.87(8)	0	5.49(6)	5.49(6)	5.14(6)

a) Diese Kopplung wurde bei den iterativen Berechnungen auf Null fixiert gehalten.

Tab. 22b. Gemittelte, für die DNMR5-Rechnungen verwendete Kopplungen [Hz] und Linienbreiten [Hz] von 13

$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{ABCD\cdots XY}\rvert$	$\lvert J_{MA}\rvert$	$\lvert J_{MB}\rvert$	$\lvert J_{MC}\rvert$	$\lvert J_{MD}\rvert$	Linienbreite
301.12	307.30	54.20	0	5.75	4.56	5.49	2.76

Tab. 23a. Iterativ kalkulierte chemische Verschiebungen [Hz], R-Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] im Temperaturbereich von +25.7 bis +53.4°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 13

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	
25.7	1.94	-10613.10(6)	-9856.94(9)	-10202.85(8)	-9819.98(8)	Zuordnung 1
35.1	1.17	-10615.51(6)	-9857.44(8)	-10208.44(7)	-9820.60(7)	(D B C A)
42.9	0.75	-10617.16(7)	-9857.57(9)	-10212.36(7)	-9820.76(7)	
48.5	0.79	-10618.92(10)	-9857.58(13)	-10216.25(9)	-9821.81(9)	
53.4	0.77	-10617.80(13)	-9856.18(17)	-10215.65(11)	-9820.75(12)	
25.7	1.96	-10612.96(6)	-9857.19(9)	-9819.77(8)	-10202.94(8)	Zuordnung 2
35.1	1.17	-10615.52(6)	-9857.84(8)	-9820.31(7)	-10208.38(7)	(C B D A)
42.9	0.75	-10617.18(7)	-9858.21(9)	-9820.34(7)	-10212.26(7)	
48.5	0.82	-10618.94(10)	-9858.55(14)	-9821.17(10)	-10215.52(9)	
53.4	0.78	-10617.81(14)	-9857.65(19)	-9819.75(13)	-10216.06(11)	

T[°C]	Zuordnung 1		Zuordnung 2	
	k_5	k_6	k_5	k_6
25.7	0.8(0.3)	16.3(4.9)	0.3(2.0)	17.1(1.8)
35.1	1.8(2.0)	21.8(1.7)	3.6(1.9)	20.0(1.6)
42.9	20.3(2.4)	18.8(2.0)	23.3(2.2)	16.0(1.8)
48.5	39.5(3.6)	17.7(2.9)	48.8(3.4)	9.8(2.7)
53.4	55.0(4.7)	20.7(3.8)	71.0(4.4)	7.7(3.5)

Tab. 23b. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen [Hz/°C] $\nu_A - \nu_D$ von $\underline{\underline{13}}$
(Anpassung der Werte aus Tab. 22a/23a an eine Geradengleichung; alle Werte in Hz)

Verschiebung	Richtungskoeffizient	Achsenabschnitt
ν_A	-0.189 (0.017)	-751.215 (0.723)
ν_B	-9857.25 (Referenz)	
ν_C	-0.025 (0.012)	38.058 (0.511)
ν_D	-0.491 (0.014)	-333.357 (0.602)

Tatsache optisch erst bei wesentlich höheren Temperaturen und dann nur in einem sehr kleinen Intervall (etwa 15°C) deutlich manifestiert (vgl. Abb. 19), entspricht den bereits diskutierten theoretischen Erwartungen. Der Vergleich der Tieftemperaturspektren vom Arsanoxid $\underline{\underline{14}}$ und Phosphanoxid $\underline{\underline{13}}$ gibt Auskunft, weshalb der Unterschied zwischen den für beide Zuordnungsalternativen berechneten Linienformen für $\underline{\underline{13}}$ geringer ausfallen muß. Nicht nur, daß sich das ^{19}F-NMR-Spektrum von $\underline{\underline{13}}$ über einen kleineren Frequenzbereich erstreckt, sondern auch, daß es einen viel geringeren asymmetrischen Charakter aufweist, wirkt sich ungünstig auf die Differenzierung aus. Abb. 20 und Tab. 25 zeigen, daß sowohl im Bereich des langsamen Austausches - dem entsprechend Tab. 23 für jede Anordnung eine Linearkombination von M_5 und M_6 zukäme - als auch im Gebiet des raschen Austausches sich mit dem reinen M_5 - Prozeß unter Annahme der zweiten Zuordnung die experimentelle Bandenform sehr gut reproduzieren läßt. Daß die *R*-Faktoren

Tab. 24. Iterativ berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von +60.1 bis +120.5°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 13

T[°C]	Abb.	Zuordnung 1		R(%)	Zuordnung 2		R(%)
		k_5	k_6		k_5	k_6	
60.1		85.1(7.4)	24.2(6.0)	0.77	166.8(5.5)	0.7(5.5)	0.69
66.2	19	130.8(11.3)	25.2(9.2)	0.69	178.6(8.3)	0.0(6.8)	0.59
73.0		32.2(12.7)	174.8(10.8)	0.77	300.2(6.9)	0.0(5.6)	0.73
79.7	19	38.1(39.6)	369.1(36.7)	2.37	395.7(8.7)	4.5(8.1)	0.97
84.2		8.9(27.3)	394.1(25.4)	1.21	540.3(9.6)	0.0(9.6)	0.87
89.8		20.1(56.8)	628.8(53.4)	1.78	715.8(11.9)	2.0(12.4)	0.79
95.9	19	31.9(87.4)	863.8(82.8)	1.69	1009.5(18.5)	8.2(19.4)	0.91
107.4		676.9(28.8)	483.1(34.7)	1.00	2204.6(43.3)	0.0(54.4)	1.28
117.5	19	9.2(26.9)	1659.6(45.1)	0.73	2735.8(44.2)	0.0(66.0)	0.61
120.5		33.1(407.5)	2005.5(413.1)	0.85	3343.6(85.4)	0.0(132.9)	0.89

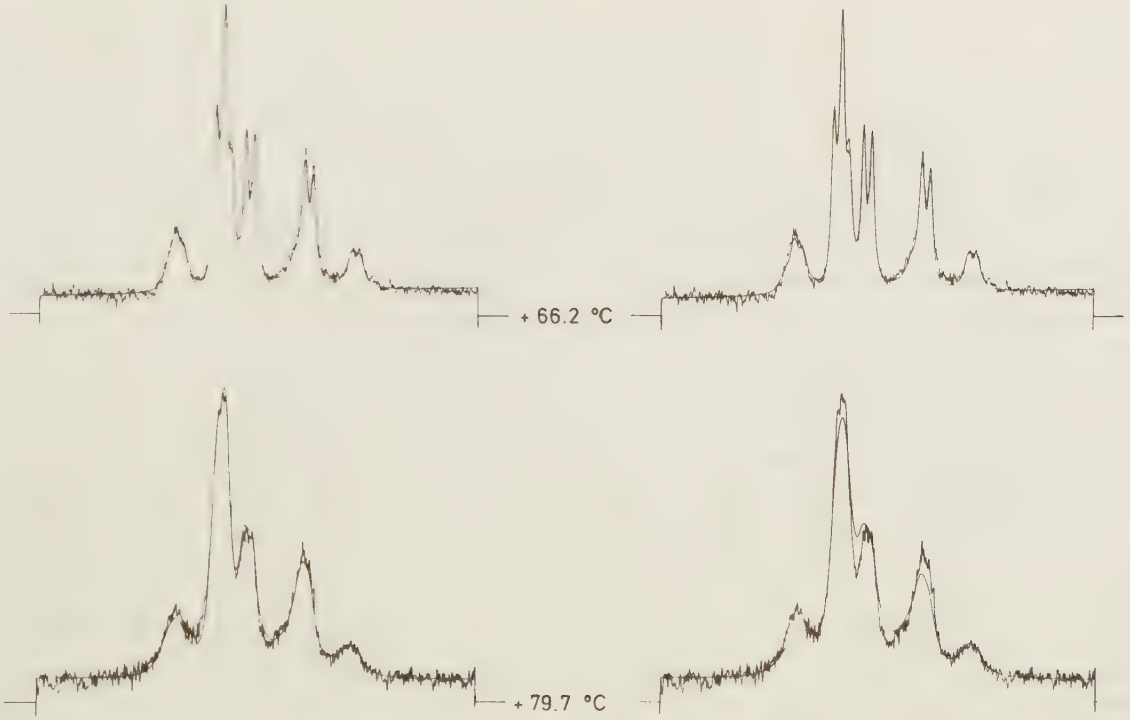


Abb. 19. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 13 in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 1 (rechts) und Zuordnung 2 (links; siehe Abb. 11) und unter Annahme einer möglichen Mechanismusmischung von M_5 und M_6 berechnet (vgl. Tab. 24).

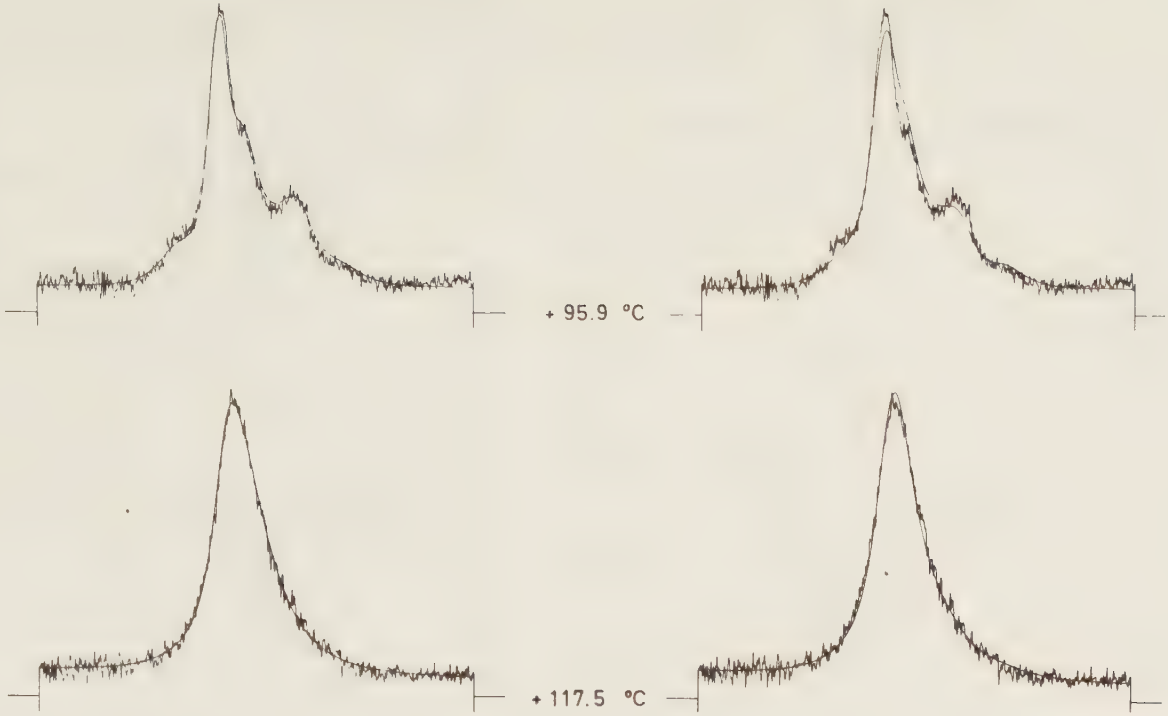


Abb. 19. Forts.

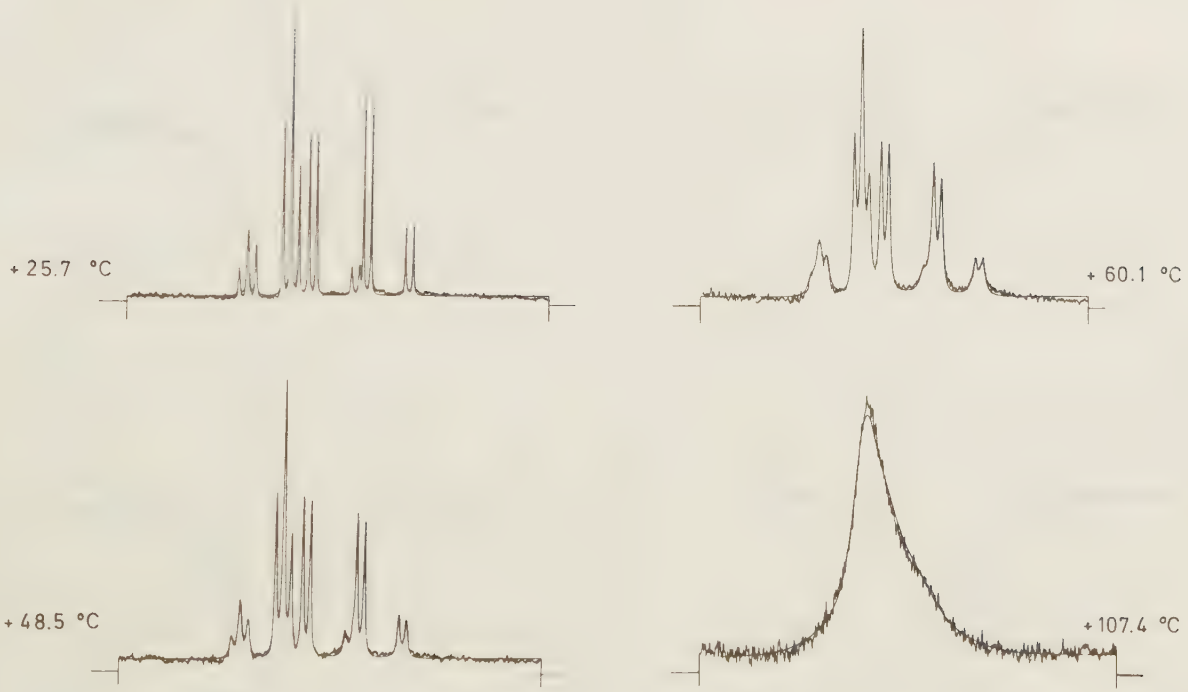


Abb. 20. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 13 in Aceton-d_6 . Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 2 (vgl. Abb. 11) und unter Annahme von Mechanismus M_5 berechnet (vgl. Tab. 25)

Tab. 25. Iterativ kalkulierte Geschwindigkeitskonstanten k_5 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von +25.7 bis +73.0°C für Zuordnung 2 von 12

T[°C]	Abb.	k_5	R(%)	T[°C]	Abb.	k_5	R(%)
25.7(2)	20	17.7(0.4)	2.03[a]	79.7(3)		399.8(5.0)	0.97
35.1(2)		27.4(0.4)	1.35[a]	84.2(3)		529.4(5.7)	0.87
42.9(2)	20	43.0(0.4)	0.80[a]	89.8(3)		717.3(7.5)	0.79
48.5(2)		61.0(0.5)	0.83[a]	95.9(3)		986.0(11.6)	0.89
53.4(2)		80.6(0.6)	0.79[a]	107.4(3)	20	1849.6(21.3)	0.87
60.1(3)	20	117.2(0.8)	0.69	117.5(7)		2693.1(24.1)	0.61
66.2(3)		170.9(1.3)	0.55	120.5(2)		3158.0(28.3)	0.76
73.0(3)		266.6(2.6)	0.63				

[a] Bei diesen Kalkulationen wurden zudem die Verschiebungsparameter zur Variation freigegeben.

in einigen wenigen Fällen die 1%-Grenze geringfügig überschreiten, liegt an den "verrauschten" Spektren, letztlich also in den experimentellen Schwierigkeiten bei der Beschaffung hinreichender Mengen von ^{19}F-NMR-spektroskopisch reinem Probenmaterial begründet (siehe Abschnitt 2.2). Man könnte zwar auf Kosten längerer Aufnahmezeiten das S/N-Verhältnis verbessern; da dies aber mit einer größeren Unsicherheit bezüglich der in der Probe herrschenden Temperatur verbunden ist, also neue Fehlerquellen auftreten, wurde auf diese "Optimierung" verzichtet.

Nach Anpassung der Daten von Tab. 25 an die *Eyring*-Gleichung (Abb. 21) ergab sich für 13 eine Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ von 14.00 ± 0.07 kcal mol^{-1} und eine Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ von -7.24 ± 0.21 cal mol^{-1} K^{-1}.

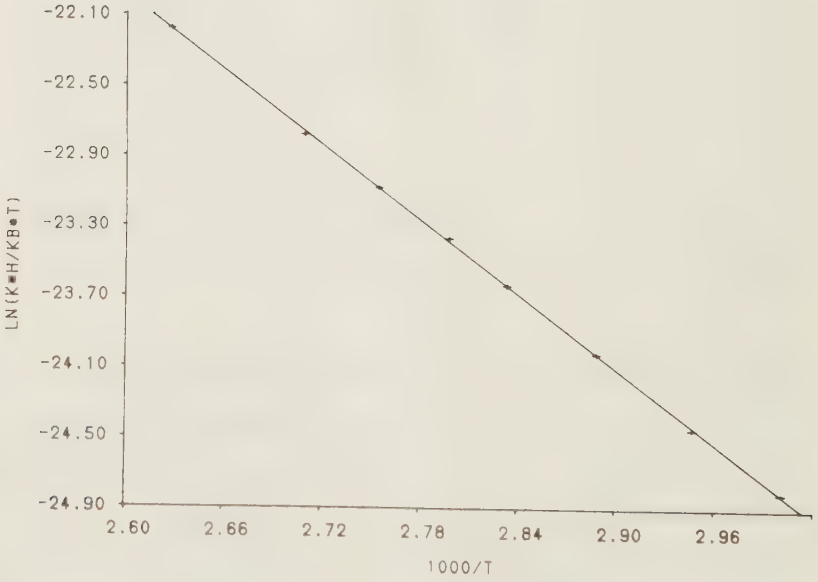


Abb. 21. Graphische Darstellung der Anpassung der k_5-Werte von 13 an die *Eyring*-Gleichung (vgl. Tab. 37)

4.5 *Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]stiban* (12)

Nachdem auch für die sterisch anspruchsvollste Verbindung der Serie, das Phosphanoxid 13, der M_5-Mechanismus bei Anordnung 2 nachgewiesen werden konnte, sollen nun die DNMR-Spektren der am entgegengesetzten Ende dieser Skala befindlichen Verbindung 12 untersucht werden.

Größte Probleme bereitete in diesem Fall die Bestimmung der statischen Parameter. Detaillierte Tieftemperaturspektren waren in Aceton-d_6 als Solvens gerade noch registrierbar (Abb. 6). Die iterativen Berechnungen derjenigen Tieftemperaturspektren, in denen alle 16 Linien des $[ABXCDY]_3$-Spinsystems [28] (Fernkopplungen wurden nicht beobachtet) separiert waren, legten die Vermutung nahe, daß auch bei diesen Temperaturen der Austausch noch nicht vollkommen zum Stillstand gekommen war (Tab. 26). Um diesem Umstand Rechnung tragen zu können, wurden diese Spektren und das -100.8°C-Spektrum mit DNMR5 berechnet. Die X- und Y-Positionen der Austauschmatrix (Abb. 10) wurden den Protonen der prochiralen Gruppen zugewiesen. Im Gegensatz zu allen bisherigen Kalkulationen wurden in diesem, auch wegen der Multiplettüberlagerung im Hochfeldteil, kritischen Fall die vier H,F-Kopplungen einzeln zur Variation freigegeben. Dem glücklichen Umstand, daß eine gleichzeitige Iteration auf Verschiebungen, Kopplungen, Geschwindigkeitskonstanten und Linienbreiten möglich war, ist es zu verdanken, daß letztlich vernünftige statische Parameter aus den unter den gewählten Bedingungen erhältlichen Tieftemperaturspektren extrahiert werden konnten (Tab. 27).

Tab. 26. Ergebnisse der DAVINS-Kalkulationen [29] von 12

(^{19}F-chemische Verschiebungen [Hz], Linienbreiten [Hz] und R-Faktoren)

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	Linienbreite
-106.1	1.24	-10256.95(4)	-9290.40(4)	-10020.37(4)	-10343.57(4)	9.78
-104.2	0.97	-10262.14(3)	-9292.74(3)	-10021.38(4)	-10344.63(4)	10.43(3)
-102.7	1.87	-10270.47(5)	-9294.46(5)	-10020.86(5)	-10344.45(5)	10.72(4)

T[°C]	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AX}\rvert$	$\lvert J_{BX}\rvert$	$\lvert J_{CY}\rvert$	$\lvert J_{DY}\rvert$
-106.1	290.49(5)	298.78(11)	53.90(7)	55.70(7)	54.43(7)	54.78(7)
-104.2	290.26(5)	298.70(10)	53.79(6)	55.75(7)	54.36(7)	54.73(7)
-102.7	290.14(7)	298.85(15)	53.58(9)	55.75(9)	54.32(9)	54.70(9)

Tab. 27a. Iterativ berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_c [s^{-1}], Kopplungen [Hz] und R-Faktoren im Temperaturbereich von -106.1 bis -100.8°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 12

T [°C]	R(%)	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AX}\rvert$	$\lvert J_{BX}\rvert$	$\lvert J_{CY}\rvert$	$\lvert J_{DY}\rvert$	k_c	
-106.1	0.76	290.61(10)	298.76(23)	53.97(11)	55.71(11)	54.79(9)	54.48(9)	12.5(7)	Zuordnung 1
-104.2	0.64	290.32(10)	298.60(24)	53.79(11)	55.73(11)	54.71(9)	54.36(9)	16.1(7)	(B D A C)
-102.7	0.64	290.25(12)	298.74(29)	53.67(12)	55.66(12)	54.70(9)	54.39(12)	22.0(8)	
-100.8	0.47	290.83(13)	298.38(32)	53.99(13)	55.71(13)	54.66(9)	54.43(10)	28.1(9)	
-106.1	0.75	290.60(10)	298.79(23)	53.97(11)	55.71(11)	54.49(9)	54.79(9)	12.7(7)	Zuordnung 2
-104.2	0.63	290.30(10)	298.64(24)	53.79(11)	55.74(11)	54.36(9)	54.70(9)	16.2(7)	(B C A D)
-102.7	0.62	290.20(12)	298.81(29)	53.67(12)	55.66(12)	54.38(9)	54.69(9)	22.2(8)	
-100.8	0.46	289.75(13)	298.53(32)	53.98(13)	55.71(13)	54.40(9)	54.67(9)	28.3(8)	

Tab. 27b. Gemittelte, für die DNMR5-Rechnungen verwendete Kopplungen [Hz] und Linienbreiten [Hz] von 12

$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AX}\rvert$	$\lvert J_{BX}\rvert$	$\lvert J_{CY}\rvert$	$\lvert J_{DY}\rvert$	Linienbreite
290.23	298.66	53.85	55.70	54.41	54.72	7.23

Eine weitere Komplikation barg die starke Temperaturabhängigkeit von ν_A. Bereits aus den DAVINS-Kalkulationen war abzulesen, daß sich die Verschiebungen ν_A und ν_D (bezogen auf Anordnung 2) im Koaleszenzbereich kreuzen würden. Bei gleichzeitiger Variation von Verschiebungen und Mechanismen lieferten die Rechnungen ab -87.5°C Verschiebungswerte, die eine Anpassung an eine lineare Temperaturfunktion nicht mehr zuließen. Standardabweichungen bis zu 8 Hz und Schwankungen um mehr als 300 Hz in einem Temperaturintervall von 5°C beschränkten die Anzahl der für eine Extrapolation brauchbaren Spektren auf die neun Tieftemperaturspektren aus Tab. 28a. Die Überschneidung zwischen ν_A und ν_D ist demzufolge bei etwa -80°C zu erwarten (Tab. 28b). Damit waren alle zur quantitativen Bandenformanalyse der Hochtemperaturspektren erforderlichen statischen Parameter festgelegt. Die Ergebnisse dieser Kalkulationen finden sich in Tab. 29 und 30. Abweichend von den bisher diskutierten Verbindungen ergibt sich für den Bereich des langsamen Austausches für beide Anordnungen eine eindeutige Bevorzugung des M_s-Mechanismus. Wie erwartet (vgl. Abschnitt 4.2 bis 4.4), gestattet nur der τ-Bereich zwischen 180 und 16 000 s^{-1} eine Differenzierung hinsichtlich der Mechanismen und der Zuordnung der Verschiebungen.

Die Indizienkette sowohl gegen M_s als auch gegen eine Mechanismusmischung oder die Anordnung 1 ist nicht neu:

Tab. 28a. Iterativ kalkulierte chemische Verschiebungen [Hz], R-Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] im Temperaturbereich von -106.1 bis -89.9°C für die Zuordnungen 1 und 2 von $\underline{12}$

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	
-106.1	0.56	-10255.42(5)	-9290.53(5)	-10341.91(4)	-10018.93(4)	Zuordnung 1
-104.2	0.51	-10260.88(4)	-9292.53(5)	-10343.21(4)	-10020.10(4)	(B D A C)
-102.7	0.69	-10269.50(7)	-9293.90(7)	-10343.52(5)	-10019.92(5)	
-100.8	0.42	-10273.44(6)	-9295.01(6)	-10343.00(4)	-10019.36(4)	
-96.9	0.50	-10287.10(12)	-9298.78(12)	-10342.98(7)	-10019.10(8)	
-95.1	0.45	-10296.09(12)	-9302.19(11)	-10344.09(9)	-10019.72(9)	
-92.6	0.24	-10304.48(13)	-9304.50(13)	-10343.79(8)	-10019.86(8)	
-89.9	0.26	-10314.57(23)	-9307.12(21)	-10342.24(12)	-10019.59(12)	
-106.1	0.56	-10255.33(5)	-9290.52(5)	-10018.95(4)	-10341.95(4)	Zuordnung 2
-104.2	0.49	-10260.67(5)	-9292.51(5)	-10020.09(4)	-10343.24(4)	(B C A D)
-102.7	0.73	-10269.39(7)	-9293.90(7)	-10019.94(5)	-10343.56(5)	
-100.8	0.41	-10273.25(6)	-9295.00(6)	-10019.35(4)	-10343.09(4)	
-96.9	0.51	-10286.45(12)	-9298.77(11)	-10019.24(8)	-10343.23(7)	
-95.1	0.19	-10295.52(9)	-9302.19(8)	-10019.97(6)	-10344.40(5)	
-92.6	0.19	-10302.69(13)	-9304.46(12)	-10020.00(7)	-10344.46(8)	
-89.9	0.28	-10310.04(30)	-9307.03(25)	-10019.64(14)	-10344.01(15)	

Tab. 28a. Forts.

[°C]	Abb.	Zuordnung 1	k_A	Zuordnung 2 k_5	k_6
100.1		12.6(1.1)	2.7(0.9)	12.7(1.1)	2.6(0.9)
101.1		12.1(0.9)	3.5(0.2)	15.9(1.3)	1.1(0.9)
102.2		23.2(1.5)	0.0(1.2)	23.5(1.5)	0.0(1.2)
100.8		25.1(1.6)	2.3(0.6)	28.3(1.3)	0.3(1.1)
99.4		52.1(2.5)	0.2(2.1)	54.2(2.6)	0.0(2.0)
-95.1		10.9(3.2)	44.5(1.1)	59.5(2.0)	6.0(0.9)
-92.6		92.7(2.9)	0.0(2.2)	98.4(2.6)	0.0(2.0)
-89.9	22	135.0(0.8)	1.0(10.5)	149.2(4.8)	0.0(3.7)

Tab. 28b. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen [Hz/°C] $\nu_A - \nu_D$ von $1\frac{2}{3}$
(Anpassung der Werte aus Tab. 28a an eine Geradengleichung; alle Werte in Hz)

Verschiebung	Richtungskoeffizient	Achsenabschnitt
ν_A	-3.322 (0.089)	-265.415 (8.826)
ν_B	-0.909 (0.037)	956.402 (3.669)
ν_C	0.108 (0.010)	334.619 (0.964)
ν_D	-10345.25 (Referenz)	

Tab. 29. Iterativ berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von -87.5 bis -2.6°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 12

T[°C]	Abb.	Zuordnung 1		R(%)	Zuordnung 2		R(%)
		k_5	k_6		k_5	k_6	
-87.5		112.0(6.3)	45.3(4.9)	0.38	184.3(4.2)	0.2(3.0)	0.32
-86.8		70.1(6.6)	100.4(3.5)	0.43	222.6(6.1)	0.6(1.3)	0.27
-83.2	22	1.8(10.1)	211.4(8.8)	0.64	303.3(5.5)	0.0(4.3)	0.47
-80.5		113.6(11.2)	182.7(10.2)	0.43	477.9(7.5)	0.0(7.3)	0.55
-77.0	22	98.2(17.8)	328.9(17.0)	0.45	653.3(7.9)	0.0(8.1)	0.32
-72.9	22	772.0(35.4)	5.3(35.2)	0.56	902.0(11.3)	0.0(11.1)	0.28
-67.6		1605.0(52.1)	0.4(37.3)	0.27	1834.9(51.1)	0.0(39.0)	0.53
-62.2		36.6(155.7)	2388.7(162.6)	0.31	3220.2(67.8)	0.0(42.8)	0.43
-61.5	22	5.3(198.8)	2725.5(223.7)	0.43	3222.1(63.3)	0.0(39.7)	0.37
-49.7		6009.9(310.8)	4.9(293.5)	0.26	7917.0(331.8)	0.0(417.3)	0.25
-44.6		9467.5(1851.0)	1.8(1679.8)	0.23	11932.2(82.3)	13.3(257.7)	0.25
-40.8		11985.4(5832.4)	813.3(5509.6)	0.21	16114.3(132.0)	0.1(311.5)	0.22
-35.8		3809.3(108.1)	17048.4(243.2)	0.18[a]	2240.9(88628.2)	34120.6(161130.0)	0.17[a]
-32.8		24359.1(297.3)	45.3(335.5)	0.19	28648.6(147.7)	122.2(540.8)	0.12
-30.0		14824.1(151.7)	16041.3(359.6)	0.09[a]	6454.3(268931.4)	46846.7(484345.6)	0.10[a]
-19.0		1350.8(384.4)	86978.4(>10^7)	0.16	43614.6(495.9)	70183.0(>10^7)	0.14
-2.6		118037.4(11487.4)	373019.7(>10^7)	0.09[a]	304043.3(>10^7)	339006.9(>10^7)	0.09[a]

a) Korrelationskoeffizient ≥ 0.9999.

Tab. 30. Iterativ berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_s [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von -106.1 bis -2.6°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 12

		Zuordnung 2		Zuordnung 1	
T[°C]	Abb.	k_s	R(%)	k_s	R(%)
-106.1(4)		15.8(0.2)	0.56[a]		
-104.2(2)		17.2(0.2)	0.49[a]		
-102.7(2)		20.1(0.2)	0.56[a]		
-100.8(2)		28.7(0.3)	0.41[a]		
-96.9(2)		52.4(0.4)	0.49[a]		
-95.1(2)		67.4(0.3)	0.18[a]		
-92.6(2)	23	93.3(0.4)	0.15[a]		
-89.9(2)		137.7(0.7)	0.19[a]		
-87.5(3)	23	171.7(1.0)	0.27	170.1(1.2)	0.42
-86.8(2)		203.5(1.1)	0.21	198.2(1.6)	0.50
-83.2(3)		290.1(2.9)	0.45	252.0(3.3)	1.00
-80.5(2)		411.3(3.3)	0.35	319.3(3.2)	0.58
-77.0(2)		589.0(3.6)	0.23	455.3(4.7)	0.64
-72.9(2)		858.3(5.7)	0.26	731.9(8.2)	0.55
-67.6(2)	23	1449.0(8.7)	0.18	1600.8(16.4)	0.27
-62.2(2)	23	2491.6(18.7)	0.22	2756.2(41.1)	0.39
-61.5(4)		2715.8(20.7)	0.20	3085.8(61.7)	0.60
-49.7(2)		7652.7(34.4)	0.23	5905.5(37.5)	0.25
-44.6(2)		11604.9(51.3)	0.24	9434.8(44.2)	0.22
-40.8(1.5)		15554.8(67.2)	0.20	12845.2(57.1)	0.20
-35.8(3)		23610.4(105.2)	0.17	19669.2(89.0)	0.17
-32.8(2)		28638.8(107.5)	0.12	23878.4(90.4)	0.11
-30.0(2)	23	36085.2(116.1)	0.09	30108.1(97.3)	0.09
-25.5(3)		50252.0(135.10)	0.08		
-19.0(2)		89016.7(295.9)	0.14		
-11.9(2)		176435.2(749.8)	0.16		
-2.6(2)	23	522063.7(2979.8)	0.87		

[a] Es wurde auch auf die Verschiebungen iteriert.

schlechte R-Faktoren, größere Standardabweichungen, physikalisch unsinnige k-Parameter-Temperatur-Korrelationen und nicht zuletzt (vgl. Abb. 22) eine schlechte Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum.

Nahe dem Grenzspektrum für raschen Austausch ist die unabhängige Variation von M_5 und M_6 nicht mehr möglich (Tab. 29); die Iteration endet bei physikalisch bedeutungslosen k-Werten. Daß in diesem Bereich zwischen den Zuordnungsalternativen 1 und 2 mit Bandenformanalyse nicht mehr unterschieden werden kann, belegen die Zahlen aus Tab. 30: Nur zwischen -87 und -50°C (k = 170 - 7600 s^{-1}) erhält man für M_5 bei Anordnung 2 deutlich bessere R-Faktoren. Im Durchschnitt entspricht die Abweichung zwischen Experiment und Theorie 0.26%. Eine signifikante Beimischung anderer Mechanismen kann deshalb ausgeschlossen werden. Abb. 23 dokumentiert auch für diese Verbindung, daß mit Zuordnung 2 und M_5 für alle Temperaturen eine wohl nicht zu übertreffende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment gegeben ist. Bei höheren Temperaturen sind die Anpassungen, gleichgültig, welche Zuordnung vergeben wurde, von vergleichbarer Qualität; die k-Werte allerdings unterscheiden sich sehr wohl (vgl. Tab. 30).

Diese Untersuchung der Antimonverbindung offenbart, daß der "Zwei-Ring-Flip"-Mechanismus *in weiten Grenzen* den energetisch günstigsten Stereoisomerisierungs-Mechanismus für pyramidale Triarylverbindungen darstellt.

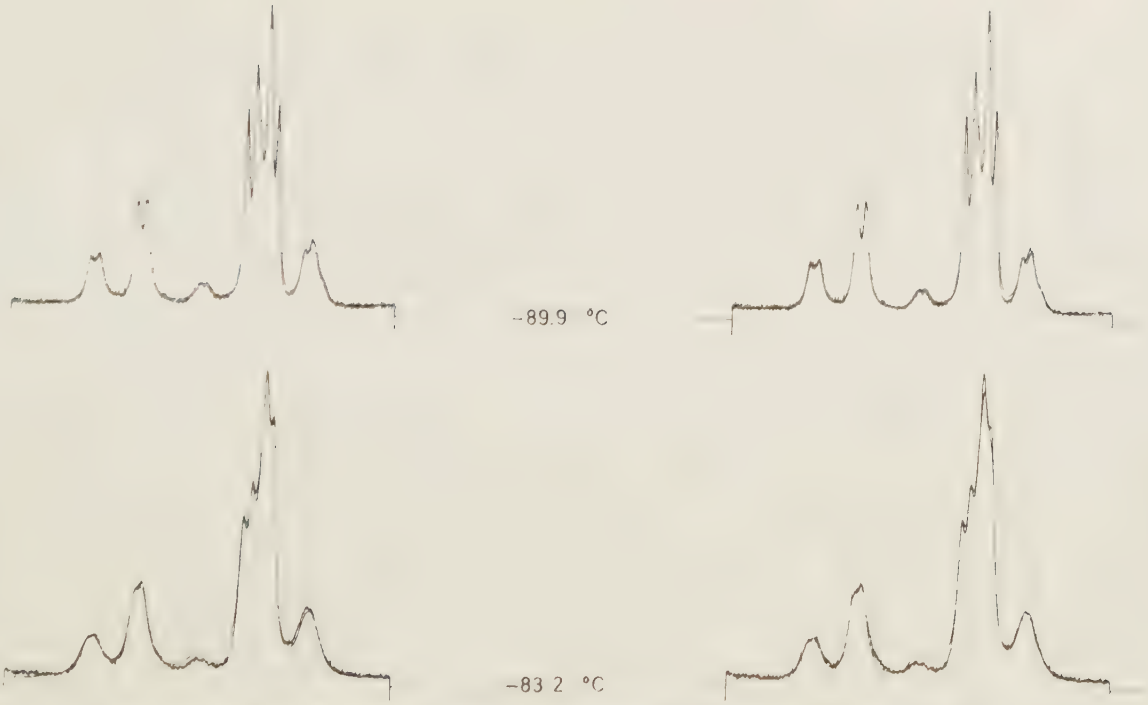


Abb. 22. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{1}H-NMR-Spektren von 12 in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 1 (rechts) und Zuordnung 2 (links; siehe Abb. 11) und unter Annahme einer möglichen Mechanismusmischung von M_s und M_r berechnet (vgl. Tab. 29).

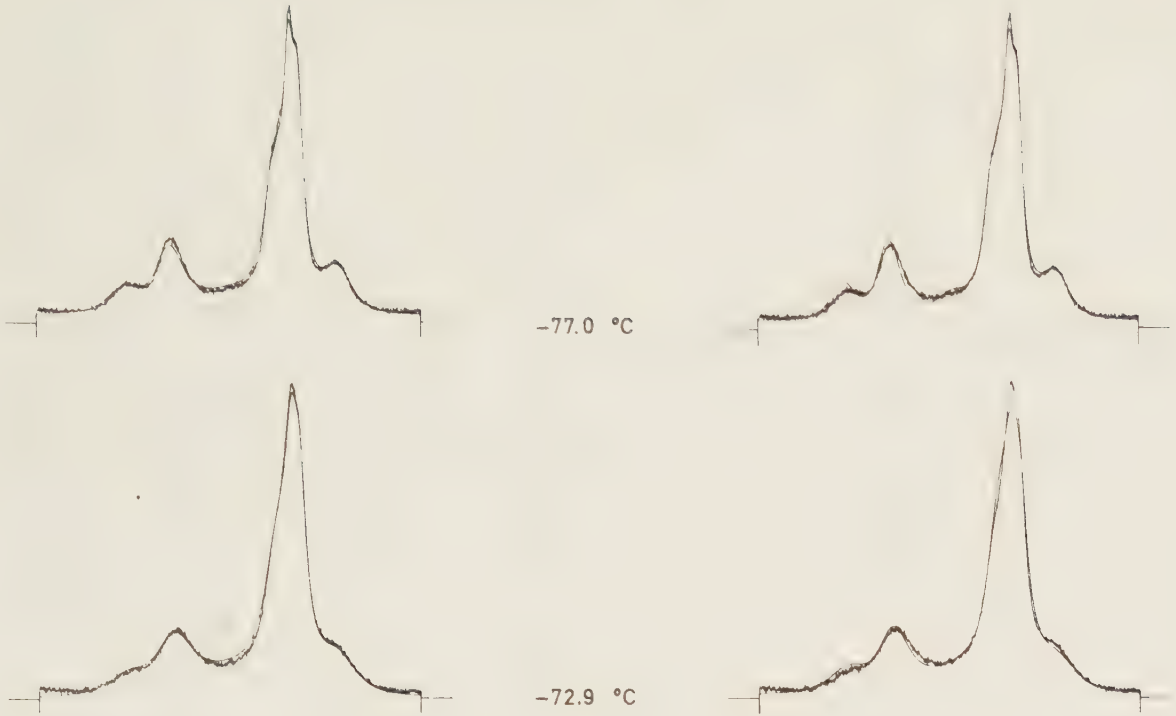


Abb. 22. Forts.

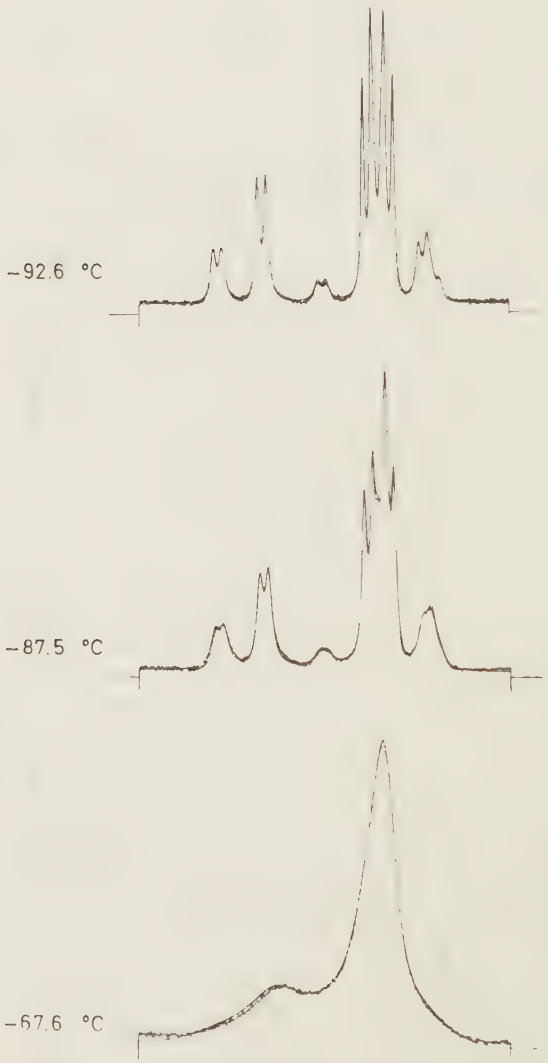


Abb. 23. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von 12 in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 2 (vgl. Abb. 11) und unter Annahme von Mechanismus M_5 berechnet (Tab. 30)

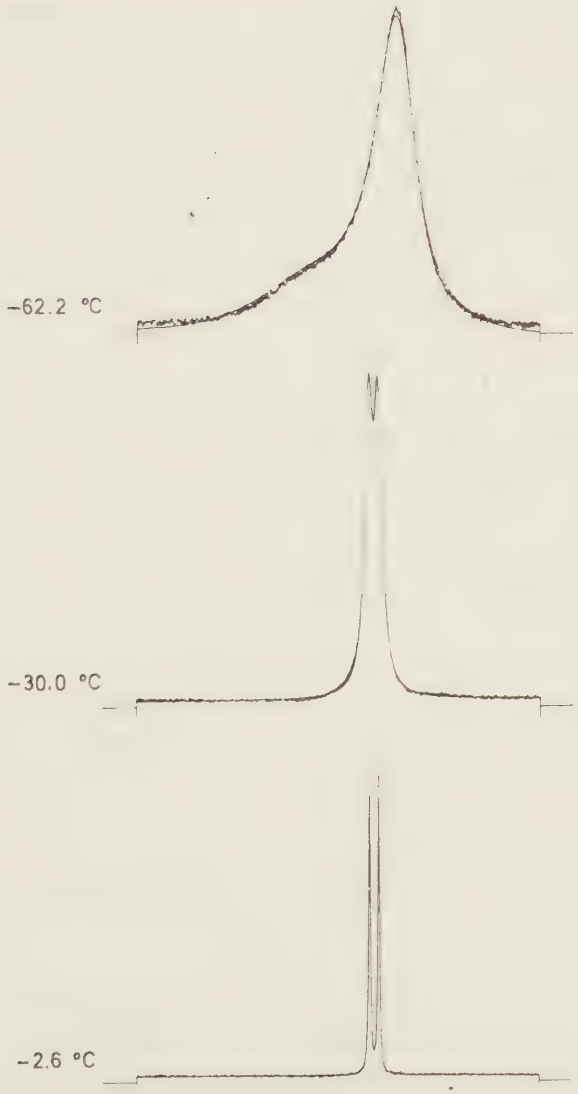


Abb. 23. Forts.

Erwartungsgemäß führen die in Tab. 30 angegebenen Daten zum niedrigsten bisher registrierten $\Delta G^{\ddagger}$-Wert bei einer Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ von 7.85 ± 0.03 kcal mol^{-1} und einer Aktivierungsentropie von $\Delta S^{\ddagger}$ = -5.04 ± 0.12 cal mol^{-1} K^{-1} (Abb. 24).

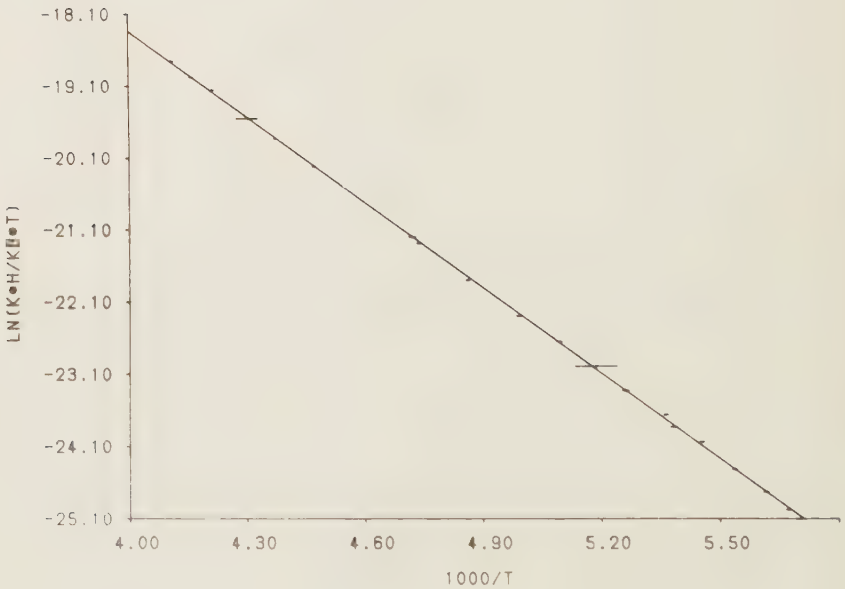


Abb. 24. Graphische Darstellung der Anpassung der k_5-Werte von 12 an die *Eyring*-Gleichung (vgl. Tab. 37)

4.6 *Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]phosphan* (10)

Lediglich im Fall des Phosphans 10 mündete die analoge Studie der 27 ^{19}F-NMR-Spektren nicht in einer eindeutigen Mechanismuszuordnung. Dies dürfte primär auf mangelnde Qualität der Spektren im Koaleszenzbereich zurückzuführen sein. Vor allem bei hohen Temperaturen erwies sich die Optimierung der Aufnahmeparameter wegen meßtechnischer Schwierigkeiten als sehr zeitaufwendig. Die Spektrenakkumulation gestaltete sich zu einem regelrechten Wettkampf, bei dem gegen die hohe Zersetzungstendenz von 10 in Lösung für hinlänglich gute Spektrenqualität gearbeitet werden mußte [66]. Speziell die durch nichtlineare Phaseneffekte bedingten Artefakte in der Basislinie und den eigentlichen Signalen ließen sich, wie das bei 93.4°C aufgenommene Hochtemperaturspektren in Abb. 26 zeigt, nicht beseitigen. Gerade dieser Effekt ist bei Linienformanalysen stark austauschverbreiterter Spektren (vgl. Abb. 25 und 26) viel schwerwiegender als bei statischen Spektren mit scharfen Linien [4]. Auch eine noch so fortgeschrittene Bandenform-Kalkulationsmethode muß zwangsläufig scheitern, wenn Phaseneffekte nicht abschätzbare Intensitätsverzerrungen bewirken.

Während die Standardprozeduren zur Festlegung des Parametersatzes (Tab. 31a,b) für die erste Serie der DNMR5-Kalkulationen problemlos für 10 angewendet werden konnten, galt es, die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen sehr

Tab. 31a. Ergebnisse der DAVINS-Kalkulationen [29] von 10
(^{19}F-chemische Verschiebungen [Hz], Linienbreiten [Hz] und R-Faktoren)

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	Linienbreite
-80.4	1.66	-11223.62(2)	-9427.17(2)	-10117.75(2)	-10501.60(2)	4.84(3)
-72.3	1.96	-11207.74(2)	-9440.17(2)	-10119.52(3)	-10502.08(3)	4.68(3)
-61.8	2.41	-11186.35(2)	-9458.12(2)	-10121.73(3)	-10502.32(3)	4.44(3)
-51.6	2.28	-11161.97(3)	-9478.66(2)	-10124.02(3)	-10502.23(3)	4.39(3)

T[°C]	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{AX}\rvert$	$\lvert J_{BX}\rvert$	$\lvert J_{CY}\rvert$	$\lvert J_{DY}\rvert$	$\lvert J_{MA}\rvert$	$\lvert J_{MB}\rvert$	$\lvert J_{MC}\rvert$	$\lvert J_{MD}\rvert$
-80.4	295.73(3)	302.73(6)	53.22(4)	54.66(4)	54.26(4)	54.21(4)	18.46(4)	21.33(4)	3.09(4)	2.83(4)
-72.3	295.98(3)	302.98(6)	53.26(5)	54.69(5)	54.26(5)	54.19(4)	18.57(4)	21.56(4)	3.16(4)	2.75(5)
-61.8	296.21(4)	303.17(7)	53.32(5)	54.70(5)	54.29(5)	54.21(5)	18.73(5)	21.86(5)	3.35(4)	2.84(5)
-51.6	296.55(3)	303.52(7)	53.38(5)	54.71(5)	54.29(5)	54.20(5)	18.92(5)	22.09(5)	3.36(4)	2.75(4)

Tab. 31b. Gemittelte, für die DNMR5-Rechnungen verwendete Kopplungen [Hz] und Linienbreiten [Hz] von 10

$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{CD}\rvert$	$\lvert J_{MA}\rvert$	$\lvert J_{MB}\rvert$	$\lvert J_{MC}\rvert$	$\lvert J_{MD}\rvert$	$\lvert J_{<ABCD><XY>}\rvert$	Linienbreite
296.12	303.10	18.67	21.71	3.24	2.79	54.12	4.84

sorgfältig abzuschätzen. Im Gegensatz zu den Oxiden, deren Verschiebungen durchwegs ein relativ temperaturstabiles Verhalten zeigten, findet man übereinstimmend für alle anderen Verbindungen eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit des AB-Teils - so auch für das Phosphan 10 (Tab. 32b). Möglicherweise bildet die Anpassung an eine lineare Temperaturfunktion eine zusätzliche Fehlerquelle für die Linienformanalyse im Gebiet mittlerer Austauschgeschwindigkeiten.

Man würde erwarten, daß für 10 zwischen -6 und +18°C eine Mechanismuszuordnung getroffen werden kann. Die Ergebnisse dieser Berechnungen, die wie für 13 beschrieben durchgeführt wurden, entziehen sich jedoch einer diesbezüglichen Interpretation (Tab. 33 und Abb. 25). Allenfalls kann man der Zuordnung 2 die besseren *R*-Werte und die besseren Graphiken zuweisen. Nachdem sowohl für das Phosphanoxid 13 als auch das Stiban 12 der M_5-Mechanismus bewiesen werden konnte und 11 und 14 konforme Resultate lieferten, besteht kein Anlaß, dem Phosphan eine Ausnahmerolle zuzuweisen.

Die Berechnungen der ^{19}F-Spektren mit einer nur auf M_5 zugeschnittenen Austauschmatrix unter Vorgabe von Anordnung 2 (Tab. 34 und Abb. 26) bestätigt diese Annahme. Es zeigte sich nämlich, daß der Grad an Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Spektren für Verbindung 10, gleichgültig wie die Spektren berechnet wurden, immer ähnlich unbefriedigend ausfiel (vgl. Tab. 33, 34 und Abb. 26). Dies spricht für die eingangs aufgestellte Hypothese, daß qualitativ schlechte

Tab. 32a. Iterativ kalkulierte chemische Verschiebungen [Hz], R-Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] im Temperaturbereich von -24.3 bis -6.6°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 10

T[°C]	R(%)	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	
-24.3	0.60	-11100.70(13)	-9546.81(13)	-10507.79(6)	-10137.36(6)	Zuordnung 1
-21.9	0.80	-11096.12(18)	-9549.14(17)	-10506.96(8)	-10136.89(8)	(B D C A)
-18.4	0.76	-11080.99(30)	-9561.60(30)	-10507.59(11)	-10137.30(11)	
-16.2	0.53	-11075.52(26)	-9566.75(28)	-10505.55(12)	-10137.71(12)	
-12.4	0.51	-11064.37(32)	-9574.99(33)	-10504.52(17)	-10137.54(17)	
-6.6	0.60	-11046.34(59)	-9592.76(60)	-10504.85(42)	-10139.26(42)	
-24.3	0.60	-11100.76(13)	-9546.75(13)	-10137.50(6)	-10507.66(6)	Zuordnung 2
-21.9	0.82	-11096.28(18)	-9549.05(18)	-10137.08(8)	-10506.77(8)	(B C D A)
-18.4	0.74	-11081.24(27)	-9561.33(30)	-10137.69(11)	-10505.20(11)	
-16.2	0.53	-11075.91(26)	-9566.31(29)	-10138.33(12)	-10504.93(12)	
-12.4	0.53	-11065.18(33)	-9574.13(35)	-10138.77(18)	-10504.93(17)	
-6.6	0.64	-11048.71(65)	-9590.34(65)	-10143.52(47)	-10500.38(47)	

Tab. 32a. forts.

T[°C]	Zuordnung 1		Zuordnung 2	
	k_5	k_6	k_5	k_6
-21.3	25.1(2.3)	20.9(1.8)	25.5(2.3)	20.7(1.8)
-21.9	20.4(3.0)	32.1(2.4)	22.1(3.1)	30.9(2.5)
-18.4	52.1(5.0)	36.9(4.0)	55.9(4.9)	34.6(3.8)
-16.2	37.3(4.7)	63.3(3.7)	45.9(4.7)	57.4(3.7)
-12.4	43.9(5.9)	94.2(4.8)	64.4(6.0)	79.4(5.8)
-6.6	36.2(12.1)	203.3(10.5)	104.4(11.8)	150.8(10.1)

Tab. 32b. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen [Hz/°C] $\nu_A - \nu_D$ von $\underline{\underline{10}}$
(Anpassung der Werte aus Tab. 31a/32a an eine Geradengleichung; alle Werte in Hz)

Verschiebung	Richtungskoeffizient	Achsenabschnitt
ν_A	2.784 (0.127)	-526.041 (2.355)
ν_B	-2.897 (0.129)	891.840 (2.393)
ν_C	-0.527 (0.040)	358.084 (0.744)
ν_D	-10503.25 (Referenz)	

Tab. 41. Iterativ berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von -6.6 bis +93.4°C für die Zuordnungen 1 und 2 von 10

[°C]	Abb.	Zuordnung 1 k_5	Zuordnung 1 k_6	Zuordnung 1 R(%)	Zuordnung 2 k_5	Zuordnung 2 k_6	Zuordnung 2 R(%)
-6.6	25	37.5(11.2)	197.5(9.7)	0.49	99.7(11.0)	150.4(9.4)	0.53
1.8		50.3(14.1)	275.0(12.4)	0.39	179.1(14.5)	175.0(12.6)	0.48
2.0		1.9(19.8)	470.0(17.5)	0.60	400.6(13.5)	128.6(10.8)	0.67
6.0		30.6(33.7)	849.3(28.6)	1.30	540.1(12.5)	228.1(9.0)	0.55
7.1	25	24.4(29.0)	914.8(24.9)	0.94	701.5(13.8)	204.3(9.8)	0.54
8.2		22.9(31.4)	951.7(27.1)	0.93	627.8(13.3)	280.5(9.0)	0.46
9.7	25	6.2(25.8)	891.7(22.2)	0.59	927.8(18.9)	137.1(11.6)	0.58
12.7		19.8(38.8)	1334.2(39.4)	1.19	1248.9(28.4)	252.2(16.0)	1.05
13.9		81.7(38.0)	1438.8(42.3)	0.75	1663.0(32.8)	179.1(17.8)	0.70
18.7	25	29.0(47.8)	1973.7(72.0)	0.69	1612.8(20.4)	594.0(19.1)	0.34
25.4		46.9(78.4)	2486.6(133.3)	0.80	1925.7(16.9)	652.9(24.6)	0.26
35.1		1410.4(36.6)	1036.5(58.8)	0.30	3259.2(31.3)	0.0(47.0)	0.36
45.3		4195.3(1964.3)	1761.6(2730.3)	0.76	6356.9(70.7)	2571.2(380.8)	0.40[a]
55.0		9457.7(28191.1)	1157.8(35079.2)	0.71	10807.7(139.2)	4632.9(2049.9)	0.61[a]
67.3		22182.8(267.9)	98.4(3731.9)	0.42[a]	25180.2(155371.1)	4903.8(276061.2)	0.42[a]
83.6		19529.7(1540.0)	46341.3(376076.7)	2.79[a]	6504.5(1734.2)	102149.7(>10^7)	3.60
93.4		401.7(8490.2)	162094.0(20904.9)	1.15[a]	69899.7(20213.1)	128084.2(4444.3)	1.23

a) Korrelationskoeffizient > 0.9999.

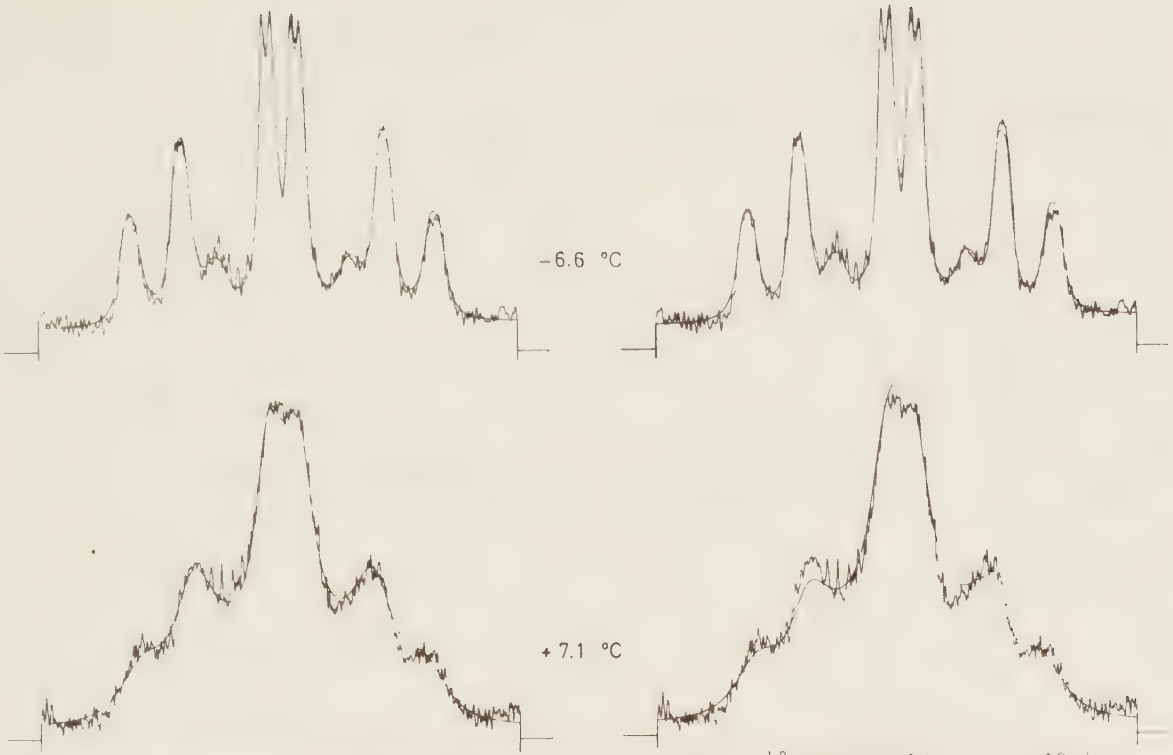


Abb. 25. Beobachtete und darüber geplottete berechnete ^{19}F-NMR-Spektren von $\underline{\underline{10}}$ in Aceton-d_6. Die theoretische Bandenform wurde mit Zuordnung 1 (rechts) und Zuordnung 2 (links; siehe Abb. 11) und unter Annahme einer möglichen Mechanismusmischung von M_5 und M_6 berechnet (vgl. Tab. 33)

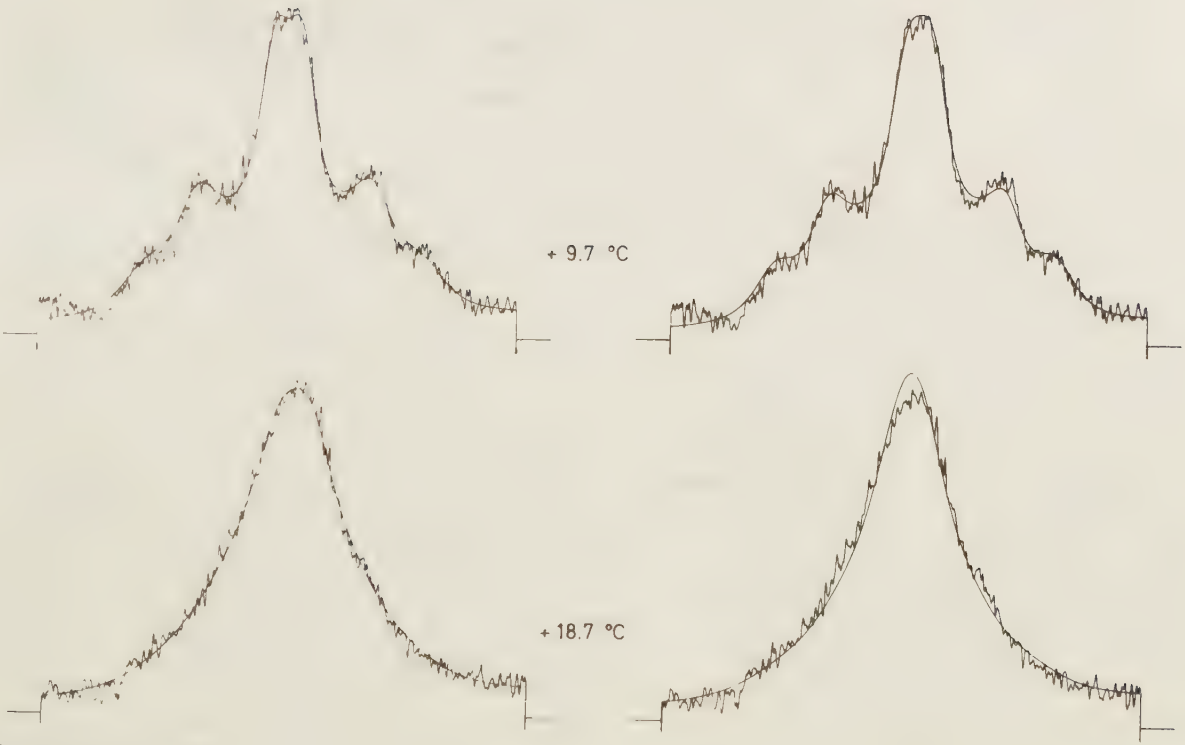


Abb. 25. Forts.

Abb. 45: [illegible]

Tab. 34. Iterativ kalkulierte Geschwindigkeitskonstanten k_5 [s^{-1}] und R-Faktoren im Temperaturbereich von -24.3 bis +93.4°C für Zuordnung 2 von 10

T[°C]	Abb.	k_5	R(%)
-24.3(2)		51.8(0.5)	0.67[a]
-21.9(4)		61.7(0.6)	0.92[a]
-18.4(4)		100.8(0.9)	0.79[a]
-16.2(4)		119.8(0.9)	0.65[a]
-12.4(1.2)		164.3(1.3)	0.66[a]
-6.6(4)		283.1(2.9)	0.83[a]
-1.8(1.2)		374.5(3.8)	0.73[a]
2.0(4)	26	551.8(6.2)	0.81
6.0(6)		827.7(9.3)	0.91
7.1(8)		972.9(10.6)	0.81
8.2(4)		998.4(12.5)	0.91
9.7(4)		1120.6(13.6)	0.69
12.7(4)		1584.5(27.8)	1.32
13.9(6)	26	1862.0(32.4)	0.80
18.7(4)		1993.9(42.1)	1.14
25.4(4)		2183.2(38.9)	0.91
35.1(4)		3326.7(30.8)	0.36
45.3(4)		7326.3(47.0)	0.38
55.0(4)		13391.8(122.4)	0.60
67.3(4)		27965.7(237.5)	0.43
83.6(2)		103724.1(636934.4)	2.32
93.4(3)	26	94652.5(106163.8)	1.15

[a] Es wurde auch auf die Verschiebungen iteriert.

Spektren derartige mechanistische Studien zum Scheitern verurteilen.

Zum Vergleich wurden die k_S-Werte aus Tab. 34 an die *Eyring*-Gleichung angepaßt (Abb. 27). Die für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ mit 10.34 ± 0.28 kcal mol^{-1} und die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ mit -8.19 ± 0.96 cal mol^{-1} K^{-1} erhaltenen Daten fügen sich korrekt in die Serie der bereits vorliegenden Werte ein; verständlicherweise sind sie mit deutlich größeren Standardabweichungen behaftet (vgl. Tab. 37).

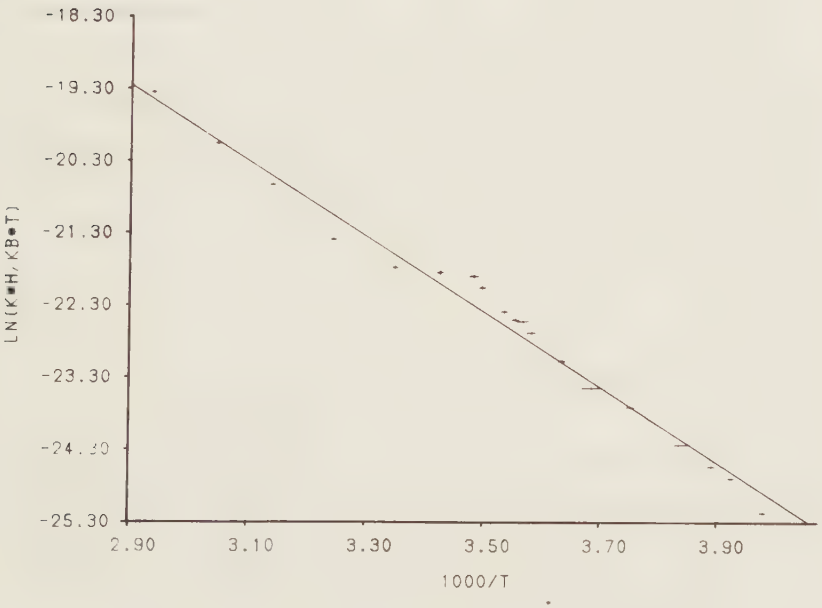


Abb. 27. Graphische Darstellung der Anpassung der k_S-Werte von 10 an die *Eyring*-Gleichung (vgl. Tab. 37)

5. *Diskussion und Interpretation der Aktivierungsparameter*

Sucht man in den zahlreichen, die statische und thermodynamische Stereochemie multiarylsubstituierter Verbindungen betreffenden Arbeiten nach quantitativen Informationen, so begegnet man in der Regel lediglich Angaben über Freie Aktivierungsenthalpien [1,2,7a,12,13]. In weniger als 10% der einschlägigen Publikationen wird versucht, $\Delta G^{\ddagger}$ in den Enthalpie- und Entropieteil aufzutrennen. *Mislow* und Mitarbeiter begegnen diesem Umstand mit einer Standard-Fußnote [13d], in der sie auf die notorischen Schwierigkeiten bei der Ermittlung zuverlässiger Entropiewerte hinweisen [4,59c]. Sie beschränken sich deshalb auf die Diskussion der $\Delta G^{\ddagger}$-Werte, die gegenüber Fehlern bei der Temperatur und den Geschwindigkeitskonstanten recht unempfindlich sind. Um einen qualitativen Vergleich mit den in der Literatur verzeichneten Daten ähnlicher planarer oder pyramidaler Triarylverbindungen zu ermöglichen, wurden für 10-14 $\Delta G^{\ddagger}$-Werte einschließlich ihrer Standardabweichungen berechnet.

$$\sigma^2(\Delta G^{\ddagger}_T) = \sigma^2(\Delta H^{\ddagger}) + T^2\sigma^2(\Delta S^{\ddagger}) - 2T\,\mathrm{cov}(\Delta H^{\ddagger},\Delta S^{\ddagger}) \qquad (3)$$

Die Standardabweichungen wurden entsprechend Gleichung (3) ermittelt. Vor einer Überinterpretation der bei diesem Vergleich in Tab. 35 zutage tretenden Differenzen sei gewarnt, denn die Literaturberechnungen beruhen teilweise auf - wie man heute weiß - nicht zutreffenden Annahmen.

Tab. 35. Freie Aktivierungsenthalpien von Triarylverbindungen

Verbindung	Koaleszenz-temperatur [°C]	$\Delta G^{\neq}$ [kcal mol^{-1}]
Trimesitylmethan [13c]	167	21.9
Trimesitylphosphan (17) [5a,18a]	-35/-45	12.4/10.8
Trimesitylarsan (22) [5a]	-101	8.8
Trimesitylstiban (25) [5a]	-	<8.2
Trimesitylsilan [1a]	-47	10.9
Trimesitylgerman [1a]	-80	9.2
Trimesitylbismutan [1a]	-	<8
Trimesitylphosphanoxid (20) [18a]	5	13.1
Trimesitylphosphansulfid [18a]	20	13.8
Tris(2,6-xylyl)arsan (23) [5a]	-91	9.3
Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methan [5a]	-57	11.1
Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol [5a]	-	<8.2
Tris(2,6-dimethoxyphenyl)chlormethan [5a]	-	<8.2
10	12.7	12.708 ± 0.026
11	-31.4	10.579 ± 0.016
12	-67.9	8.886 ± 0.003
13	107.4	16.749 ± 0.006
14	75.4	15.433 ± 0.008
Tris[2-(chlormethyl)phenyl]amin [7d]	-11	13.0
Perchlortriphenylamin [67]	120	31.4
Trimesitylmethylphosphonium-Ion [2d]	91	17.4
(Cyanmethyl)trimesitylphosphonium-Ion [2d]	113	18.4
Trimesitylmethylarsonium-Ion [2d]	25	14.2
2 [12]	57	17.8

So liegen die von *Kessler* angegebenen $\Delta G^{\ddagger}$-Werte mit Sicherheit um etwa 1 kcal mol^{-1} zu hoch, da sie auf der Grundlage der unabhängigen Rotation aller drei Ringe erstellt wurden [5,13c,18b].

Auch wenn man den veröffentlichten Daten Standardabweichungen von 1 kcal mol^{-1} zuschreibt - dies erlaubt Temperaturmeßfehler von 5 K einschließlich drastischer Ungenauigkeiten bezüglich der k-Werte [59c] - sieht man, daß die 2,6-methylsubstituierten Derivate sterisch weniger anspruchsvoll sind, als die entsprechenden CHF_2-substituierten Verbindungen [68]. Ansonsten sind die $\Delta G^{\ddagger}$-Werte im wesentlichen eine Funktion des C_{ar}-Z-Abstandes [1].

Die wenigen Beispiele, in denen $\Delta S^{\ddagger}$-Werte zugänglich waren, sind in Tab. 36 zusammengefaßt. Die nicht nachvollziehbare sprunghafte Variation dieser Daten ist typisch für Datenaufstellungen dieser Art und letztlich die Ursache dafür, daß an einer physikalischen Bedeutung der Aktivierungsentropien immer wieder gezweifelt wurde. Heute ist bekannt, daß neben systematischen Fehlern vor allem Mißachtung grundlegender statistischer Prinzipien [4,59c] dazu führte, daß die rein statistischen Fehler bezüglich $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ nicht selten, um mehr als eine Zehnerpotenz unterschätzt wurden. Zuverlässige d.h. interpretierbare $\Delta H^{\ddagger}$- und $\Delta S^{\ddagger}$-Werte sind nur über eine DNMR-gerechte, quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten. Dabei müssen die Fehler der beiden unabhängigen Variablen $1/T$ und $\ln k$ streng nach den Gesetzen der Fehlerrechnung berücksichtigt werden [4,59c].

Tab. 36. Aktivierungsparameter korrelierter intramolekularer Rotationen (Literaturdaten)

Verbindung	$\Delta S^{\ddagger}$ a)	$\Delta H^{\ddagger}$ b)
Bis(3-fluorphenyl)phenylcarbenium-Ion [11c]	-17.3 ± 2.2	9.1 ± 0.5
Tris(3-fluorphenyl)carbenium-Ion [11c]	-16.2 ± 2.2	8.6 ± 0.5
3-(Difluormethyl)phenyldiphenylcarbenium-Ion (47) [14b]	-6.2	12.7
4-(Difluormethyl)phenyldiphenylcarbenium-Ion [14b]	13.3	12.3
3-(Difluormethyl)phenyl-*p*-tolylphenylcarbenium-Ion [14b]	-0.7	11.6
9-Anthryldimesitylmethan [13d]	~-6	?
Perchlortriphenylamin [67]	-10.8 ± 1.2	27.2 ± 0.5
Tris(2,6-dimethoxy)phenylmethan [9c]	-10 ± 5	8 ± 1
Dimesityl-2,4,6-trimethoxyphenylmethan [9c]	-9.8 ± 1.0	17.7 ± 0.4

a) cal mol^{-1} K^{-1}. b) kcal mol^{-1}.

Die in Tab. 37 für 10-14 aufgeführten Daten basieren auf k-Werten, deren Standardabweichung entsprechend dem Ergebnis der iterativen Bandenformanalyse weniger als 10% betrug. Zum ersten Mal wurden durch die ausgefeilte Technik der Linienformanalyse zuverlässige Aktivierungsparameter in dieser Serie von Verbindungen zugänglich. Präzise $\Delta H^{\ddagger}$- und $\Delta S^{\ddagger}$-Werte sollten einen besseren Einblick in die mechanistischen Details der Stereoisomerisierungsprozesse gestatten als dies mit den groben Abschätzungen der $\Delta G^{\ddagger}$-Werte möglich ist.

Tab. 17. Aktivierungsparameter und Standardabweichungen für den "Zwei-Ring-Flip"-Mechanismus von 10-14 [a]

Verb.	Abb. [b]	Temperaturbereich [°C] von	bis	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal mol^{-1}]	$\Delta S^{\ddagger}$ [cal mol^{-1} K^{-1}]	Parameterkorrelation
10	27	-21.9	67.3	10.366 ± 0.280	-8.193 ± 0.957	0.99569
11	14	-56.6	32.8	8.705 ± 0.119	-7.801 ± 0.445	0.99482
12	24	-95.1	-30.0	7.852 ± 0.025	-5.038 ± 0.120	0.99383
13	21	60.1	107.4	14.004 ± 0.074	-7.241 ± 0.209	0.99913
14	18	34.3	106.4	13.011 ± 0.120	-6.948 ± 0.354	0.99806

[a] Die Anpassung der k_S-Werte an die *Eyring*-Gleichung erfolgte mit dem Programm ACTPAR [65].

[b] Abbildungsnummer der entsprechenden Graphik.

Es ist naheliegend, die in Tab. 37 auftretenden Unterschiede zwischen den Aktivierungsenthalpien mit dem innerhalb einer Gruppe des Periodensystems ansteigenden Zentralatom-Ligand-Abstand und dem geringeren Raumanspruch des freien Elektronenpaares im Vergleich zum Sauerstoffatom zu interpretieren. Dies erklärt sowohl die monotone Abnahme der $\Delta H^{\ddagger}$-Werte beim Übergang von Phosphor zu Antimon als Zentralatom, als auch den sprunghaften Anstieg im Fall der Oxidationsprodukte. Es wäre jedoch falsch, daraus zu folgern, daß eine einfache Gesetzmäßigkeit zwischen Zentralatom-Ligand-Abstand und den $\Delta H^{\ddagger}$-Werten existiert. Kraftfeldrechnungen [8] und das Studium zahlreicher Röntgenstrukturanalysen ähnlicher Verbindungen [9] belegen, daß die Verzerrung der idealisierten Geometrien vor allem bei den sterisch anspruchsvollsten Vertretern dieser Serie die Enthalpieunterschiede maßgeblich mitbeeinflussen sollten. So zeigt sich z.B., daß die 120°-Geometrie der *o*-Positionen in den seltensten Fällen tatsächlich eingehalten wird.

Trotz größter Vorbehalte gegenüber den absoluten Werten aus der Literatur (Tab. 36) ist unübersehbar, daß DNMR-Untersuchungen gehinderter, intramolekularer Rotationen meistens zu deutlich negativen $\Delta S^{\ddagger}$-Werten führen. Diese Tendenz erfährt mit der Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Racemisierung des Perchlortriphenylamins, ausgeführt mit dem Instrumentarium der klassischen chemischen Kinetik, eine

unabhängige Bestätigung [67]. Insofern sind die für $\underline{\underline{10}}$-$\underline{\underline{14}}$ bestimmten Aktivierungsentropien (Tab. 37) als "typisch" zu bewerten. Im folgenden sei vorgeführt, daß die semiquantitative Interpretation gerade der häufig geschmähten Aktivierungsentropien wertvolle Hinweise auf die Natur des Übergangszustandes gibt.

Die Antimonverbindung ausgenommen, sind die Differenzen der Aktivierungsentropien statistisch unbedeutend; der gewichtete Mittelwert liegt bei -7.28 cal $mol^{-1} K^{-1}$. Geht man davon aus, daß die Entropie des "Zwei-Ring-Flip"-Übergangszustandes ebenso wie die des Grundzustandes mit den Prinzipien der statistischen Thermodynamik rationalisiert werden kann, so sind es die Unterschiede zwischen diesen Zuständen, die inspiziert werden müssen [4,69,70].

Zunächst sind die Chiralität des Grundzustandes und die dreifache Entartung des M_5-Mechanismus gegeneinander abzuwägen. Die Entropiedifferenz erhöht sich [+(R ln 2) - (R ln 3)] auf -8.09 cal $mol^{-1} K^{-1}$. Der translatorische Entropiebetrag ist, da nur von der Molekülmasse bestimmt, für Grund- und Übergangszustand identisch (44.76 cal $mol^{-1} K^{-1}$) [71]. Nur unterschiedliche Rotations- und/oder Schwingungszustandssummen können die gemessenen Entropiedifferenzen ausmachen.

Bei den Rotationen hat man zwischen den Beiträgen der Gesamtmolekül-Rotation S_{oR} und denen der internen Rotationen

(S_{iR}) - beispielsweise der CHF_2-Gruppen - zu unterscheiden. S_{oR} berechnet sich nach der Gleichung (4) [70a].

$$S_{oR} = 2.28791 \lg (I_x I_y I_z \cdot 10^{117}) - 4.5758 \lg \sigma_\omega + 6.8637 \lg T - 0.0332 \text{ [cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]} \quad (4)$$

Die Symmetriezahl σ_ω gibt die Zahl der ununterscheidbaren Positionen, die ein Molekül durch Rotation im Raum einnehmen kann, an. Um die Trägheitsmomente I_x, I_y und I_z für die idealisierten Grund- und Übergangszustände der immerhin 52-atomigen Modellverbindungen angeben zu können, wurde das Rechenprogramm VIB [72] entwickelt. Für das Phosphan 10 ergeben sich die in Tab. 38 zusammengestellten Größen. Die diesen Kalkulationen zugrundeliegenden Strukturparameter entstammen, soweit übertragbar, der Röntgenstrukturanalyse des Trimesitylphosphans 17. Die Variation der Trägheitsmomente ist so minimal, daß die über die bereits berücksichtigten Symmetriezahlbeiträge (siehe oben) hinausgehenden S_{oR}-Differenzen vernachlässigbar sind.

Schwieriger einzugrenzen sind die Rotationsbeiträge der CHF_2-Gruppen in den Grund- und Übergangszuständen. Mit Hilfe der *Pitzer-Gwinn*-Tabellen [70a,73] läßt sich jedoch zumindest die Größenordnung dieser Effekte abschätzen. Sie verzeichnen als Ergebnis quantenmechanischer Berechnungen die Entropiebeiträge in Abhängigkeit der Rotationszustandssumme Q_f und der Potentialbarriere V. Entsprechend Literatur 70a berechnet

Tab. 38. Entsprechend Gleichung (4) für $\underline{\underline{10}}$ berechnete S_{oR}-Beiträge [a]

Molekülgeometrie	σ [b]	$\lg(I_x I_y I_z \cdot 10^{117})$	S_{oR} [cal mol^{-1} K^{-1}] [c]
Grundzustand	3	8.6898	34.67
"Ein-Ring-Flip"	0	8.6713	36.81
"Zwei-Ring-Flip"	0	8.6905	36.85
"Drei-Ring-Flip"	3	8.6944	34.68

[a] T = 300 K. [b] Symmetriezahl. [c] Die Berechnung erfolgte mit dem Programm VIB [72].

sich $(Q_f)^{-1}$ wie folgt:

$$\frac{1}{Q_f} = \frac{h\,\sigma_r}{(8\pi^3 I_r k\,T)^{1/2}} = \frac{n}{2.7935\cdot 10^{19}\;(I_r T)^{1/2}} \qquad (5)$$

σ_r steht dabei für die Symmetriezahl des Rotators, n für die Anzahl der während einer 360°-Rotation durchlaufenen Maxima der Potentialfunktion und I_r für das reduzierte Trägheitsmoment der zwei rotierenden Gruppen. Sind diese symmetrisch bezüglich der Rotationsachse, ergibt sich I_r analog Gleichung (6).

$$\frac{1}{I_r} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I} \qquad (6)$$

Im Rahmen einer Überschlagsrechnung ist die Gleichsetzung von $(I_r)^{-1}$ mit $(I_{CHF_3})^{-1}$ wegen des großen Unterschiedes zwischen

dem Trägheitsmoment des Molekülrestes und dem der CHF_2-Gruppe gerechtfertigt. Setzt man weiter $n = 3$ und berechnet man I_{CHF_2} unter der Annahme, daß es sich um eine symmetrische Gruppe handelt, so erhält man entsprechend (5) und (6) für $T = 298$ K

$$I_{CHF_2} = \frac{1 \cdot 1.008(1.08 \sin 71^{o})^2 + 2 \cdot 19.000(1.33 \sin 68.5^{o})^2}{6.023 \cdot 10^{16} \cdot 10^{23}}$$

$$I_{CHF_2} = 88.0 \cdot 10^{-40} \text{ [gcm}^2\text{]} \qquad (7)$$

$$\frac{1}{\nu_f} = \frac{3}{2.7935 \cdot 10^{12} \cdot (88.0 \cdot 298)^{1/2} \cdot 10^{-20}} = 0.066 \qquad (8)$$

Als nächstes gilt es nun, die Potentialbarrieren aller sechs relativ zum Molekülrest um die C_{CHF_2}-C_{ar}-Achse rotierenden CHF_2-Gruppen für den Grund- und den M_5-Übergangszustand vernünftig abzuschätzen und gegeneinander aufzurechnen. Das zur Verfügung stehende Datenmaterial ist sehr spärlich. Bezüglich der Rotationsbarriere der CHF_2-Gruppe wurde nur eine einzige Verbindung, das 1,1-Difluorethan, untersucht (Tab. 39). Im Vergleich zu Ethan bewirkt die F-Substitution ein Anwachsen der Barriere um etwa 13%. In Tab. 39 sind auf IR-, Mikrowellen- und NMR-spektroskopischen Messungen basierende Potentialbarrieren für die intramolekulare Rotation von CH_3-Resten zusammengestellt. Auf diesen Zahlenwerten und eingedenk der oben erwähnten Tatsache, daß der CHF_2-Gruppe höhere Barrieren

Tab. 39. Potentialbarrieren für die intramolekulare Rotation von CH_3-Gruppen

Verbindung	Barriere [kcal mol^{-1}]
gesättigte Systeme	
Ethan [74,75]	2.93 [a] / 3.05 [a]
1-Fluorethan [74]	3.31 [b]
1,1-Difluorethan [74]	3.18 [b]
1,1,1-Trifluorethan [74]	3.25 [b]
Hexafluorethan [70a]	3.96 [a]
ungesättigte Systeme	
Toluol [74]	0.01 [a]
1,1,1-Trifluormethylbenzol [76]	~0 [b]
2-Chlortoluol [77]	~1.2 [c]
2-Fluortoluol [70b]	~0.65 [a]
2,6-Difluortoluol [70b]	~1.2 [b]
o-Xylol [70b,78]	1.4 [d] / 1.9 [e]
1,2,3-Trimethylbenzol [78]	1.45 [d] (1,3-Methyl), 0 [d] (2-Methyl)
1,2,3,5-Tetramethylbenzol [78]	1.55 [d] (1,3-Methyl), 0 [d] (2-Methyl)
Hexamethylbenzol [70b]	1.07-1.88 [a,b,e]
1-Methylnaphthalin [78]	2.1 [d]
1,8-Dimethylnaphthalin [78]	2.8 [a]
7,12-Dimethylbenz[a]anthracen [78]	>4.4 [d] (7-Methyl)

[a] IR-Spektroskopie. [b] Mikrowellenspektroskopie. [c] NMR-Spektroskopie in nematischer Phase. [d] NMR-Spektroskopie/Woessner-Verfahren für Dipol-Dipol Relaxation. [e] Neutronenbeugung.

als der CH_3-Gruppe zukommen, fußen die in Tab. 40 zusammengefaßten Überschlagsrechnungen. Die gesamte Potentialdifferenz zwischen dem Grund- und dem M_s-Übergangszustand pendelt demzufolge zwischen 0 und 4 kcal mol^{-1}. Damit sind laut *Pitzer-Gwinn*-Tabellen die ΔS_{iR}-Beiträge im Bereich zwischen 0 und 1.8 cal mol^{-1} K^{-1} anzusiedeln.

Tab. 40. Abschätzung der Potentialdifferenzen der intramolekularen CHF_2-Rotationen zwischen dem Grund- und dem M_s-Übergangszustand und die für $(Q_f)^{-1} = 0.066$ resultierenden $\Delta S^{\ddagger}_{iR}$-Werte.

Grundzustand V[kcal mol^{-1}]	Übergangszustand V[kcal mol^{-1}]	ΔV [kcal mol^{-1}]	ΔV / RT	$\Delta S^{\ddagger}_{iR}$ [cal $K^{-1}mol^{-1}$]
6 x 2.1	2x (3.4[a] + 2.7[b] + 2.0[c])	3.6	6.1	1.7[d]
6 x 1.7	2x (1.9[a] + 2.5[b] + 0.7[c])	0	0	0 [e]

[a] Barriere der proximal zu L stehenden CHF_2-Gruppen. [b] Barriere der distal zu L stehenden CHF_2-Gruppen unter Annahme der korrelierten Rotation der sich gegenüberstehenden CHF_2-Gruppen. [c] Barriere der äquatorial-ständigen CHF_2-Gruppen. [d] Dieser Wert ergibt sich für kurze Z-C_{ar}-Abstände und große Wechselwirkungen zwischen L und den proximal-ständigen CHF_2-Gruppen. [e] Dieser Wert berechnet sich für ein sterisch wenig anspruchsvolles Molekül.

Tab. 40 zeigt, daß es durchaus sinnvoll ist, unterschiedliche S_{iR}-Beiträge für die im Vergleich zu den Phosphor- und Arsen-Derivaten um 2 cal mol^{-1} K^{-1} positivere Aktivierungsentropie des Stibans $\underline{\underline{12}}$ verantwortlich zu machen. Nimmt man an, daß im Fall von $\underline{\underline{12}}$ den sechs o-CHF_2-Gruppen gleiche Rotationsbarrieren im Grund- und Übergangszustand zukommen, während die sterisch anspruchsvolleren Vertreter $\underline{\underline{10}}$, $\underline{\underline{11}}$, $\underline{\underline{13}}$ und $\underline{\underline{14}}$ im Grundzustand niedrigere Barrieren als im Übergangszustand aufweisen, bleibt eine allen Verbindungen gemeinsame Differenz von etwa -6 cal mol^{-1} K^{-1} zwischen Übergangs- und Grundzustand zu erklären. Entropiebeiträge stark gehinderter Rotationen - wie die der Arylringe - werden üblicherweise über die entsprechenden Torsionsschwingungen angenähert [70,74]. Von Relevanz ist nur diejenige Schwingung des Grundzustandes, die zur Reaktionskoordinate wird. Im Übergangszustand kommt dieser Normalschwingung definitionsgemäß eine negative Kraftkonstante zu. Dem entspricht eine imaginäre Frequenz, was dem vollkommenen Verlust eines Freiheitsgrades gleichkommt. Der Frequenzbereich derartiger Torsionsschwingungen ist im Bereich des fernen IR anzusiedeln. Wegen der großen reduzierten Masse μ der drei o-substituierten Phenylringe erwartet man - da $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ ist - eine Verschiebung zu deutlich kleineren Frequenzen, möglicherweise bis in den Mikrowellenbereich. Zu eben diesem Ergebnis führt das Einsetzen der gemessenen Aktivierungsentropien ind die *Einstein*-Formel (9) [70,79].

$$S_{vib} = R[x/\{\exp(x) - 1\} - \ln\{1 - \exp(-x)\}] \qquad (9)$$

mit $x = \omega h\nu / k_B T$

Für S_{vib}-Beträge von 8.09-6.00 cal mol^{-1} K^{-1} errechnen sich entsprechend (9) Wellenzahlen von 10-25 cm^{-1}.

Die Aktivierungsentropien konformativer Umwandlungsprozesse in Lösung erweisen sich also, wie dieses Beispiel lehrt, als durchaus interpretierbar. Dies bestätigt erneut die Hypothese, daß bei hinreichend zuverlässigem Zahlenmaterial die Aktivierungsentropien unter Umständen leichter theoretisch zu verstehen sind, als die entsprechenden Energiegrößen und daß mit ihnen neue Informationsquellen für dynamische Eigenschaften von Übergangszuständen zur Verfügung stehen [4,69].

6. *Sechsfach m-substituierte Triarylverbindungen*

Nach den bisher beschriebenen neuen Ergebnissen ist es unwahrscheinlich, daß für sechsfach *o*-substituierte Triarylverbindungen eine Mechanismusänderung im DNMR-spektroskopisch zugänglichen Bereich nachgewiesen werden kann. Zu diesem Schluß führen auch die EFF-Kalkulationen aus dem Arbeitskreis um *Mislow* [8b] sowie eigene, die Geometrien potentieller Übergangszustände abschätzende Modellrechnungen [80]. Als Alternative ist für diese Verbindungsklasse ohnehin nur der "Ein-Ring-Flip"-Mechanismus (M_6) zu erwägen. Orientierende Rechnungen ergaben jedoch, daß sich die im M_6-Übergangszustand gegenüberstehenden CHF_2-Gruppen dreimal so stark "durchdringen" wie dies beim M_5-Prozeß der Fall ist. Dadurch werden in jedem Fall die für den M_5-Mechanismus zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen den beiden proximal ständigen CHF_2-Gruppen und dem vierten Liganden übertroffen.

Eine Mechanismusmischung oder eine völlige Umkehr aufzudecken, könnte allenfalls bei sechsfach *m*-substituierten Modellen gelingen. Statt der CHF_2-Reste stehen sich dann lediglich die *o*-Wasserstoffe gegenüber. Die energetischen Unterschiede zwischen den M_5- und M_6-Übergangszuständen sollten dann viel weniger ausgeprägt sein und deutlich unter der Grenze von 10 kcal mol^{-1} liegen, wie EFF-Kalkulationen für die Mesitylderivate und ^{1}H-NMR-spektroskopische Messungen für (2-Methoxy-1-naphthyl)(2-methyl-1-naphthyl)(3-methyl-2,4,6-

trimethoxyphenyl)methan [13e] ergaben. Dies gilt vor allem, wenn ein sterisch anspruchsvoller vierter Ligand *und* ein recht kleines Zentralatom vorliegen. Zudem blieb zu prüfen, wie die Sondenqualität der CHF_2-Gruppe beeinflußt wird, wenn man sie in die vom Zentrum weiter entfernte *m*-Position einführt.

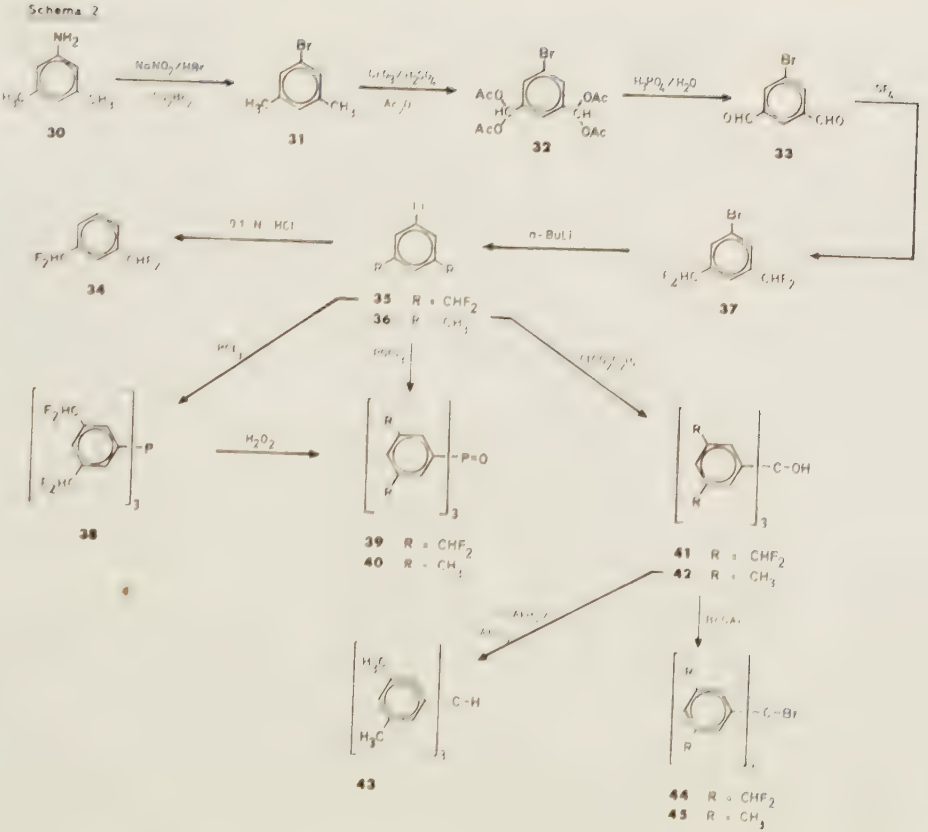
6.1 *Synthese und Charakterisierung*

Die im folgenden beschriebenen Synthesen wurden weitgehend analog den bereits für die *o*-CHF_2-substituierten Modelle beschriebenen Verfahren ausgeführt (Schema 2). Da sich die Herstellung des 3,5-CHF_2-substituierten Brombenzols 37 als sehr aufwendig erwies, wurden zunächst alle Reaktionen mit CH_3-substituiertem Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Details dieser ebenfalls in Schema 2 gezeigten Reaktionen sind, ebenso wie das zum Teil neue analytische und spektroskopische Datenmaterial, im experimentellen Teil einzusehen.

6.1.1 *1-Brom-3,5-bis(difluormethyl)benzol* (37)

Die zu 37 führende Reaktionsfolge blieb im Vergleich zur Synthese des Isomeren 8 unverändert. Es erwies sich jedoch als unumgänglich, sowohl die Tetraacetat-Synthese bezüglich Ansatzgröße und Lösungsmittel sowie hinsichtlich der sich anschließenden Hydrolysebedingungen zu modifizieren (vgl. Absch. 10). Nach Vorreinigung durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 33

Schema 2


NaNO2/HBr
H3PO4/H2O
n-BuLi
0.1 N HCl
30
31
32
33
34
35 R = CHF2
36 R = CH3
37
38
39 R = CHF2
40 R = CH3
41 R = CHF2
42 R = CH3
43
44 R = CHF2
45 R = CH3

als farblose, lange Nadeln (Schmp. 126-127°C) mit 44proz. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes 1-Brom-3,5-xylol). Die Charakterisierung der analysenreinen, neuen Verbindungen 32 und 33 erfolgte durch Massen-, ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopische Daten.

Die Fluorierung gelang in enger Anlehnung an die bereits durchgeführte und optimierte Synthese des 2,6-Isomeren 8. Die Konstitution der schließlich nach destillativer Reinigung in 76proz. Ausbeute erhaltenen farblosen, geruchlosen Flüssigkeit steht mit Formel 37 in Einklang, wie die analytischen Daten und das Massen- sowie ^{1}H-NMR-Spektrum belegen. In letzterem beobachtet man bei δ 6.64 das teilweise mit dem Multiplett der aromatischen Protonen überlappende typische 2 H-Triplett der CHF_2-Gruppen. Die im ^{19}F-NMR-Spektrum registrierte zusätzliche Aufspaltung von 0.97 Hz und die deutlich verbreiterte Linienform des Dubletts kommt durch $^4J_{HF}$-Kopplungen mit den Arylprotonen zustande [81]. Erwartungsgemäß liegen sowohl die ^{1}H- als auch die ^{19}F-NMR-Signale im gleichen Bereich wie die des Isomeren 8.

6.1.2 *Derivate des Phosphors*

Die Favorisierung des "Ein-Ring-Flip"-Übergangszustandes wird umso wahrscheinlicher, je ungünstiger sich die Wechselwirkungen zwischen den *o*-Protonen und dem vierten Liganden gestalten. Aus diesem Grund interessierte nicht das Phosphan 38, sondern dessen Oxid 39.

Grundsätzlich ist 39, ausgehend von dem Lithiumsalz 35, auf zwei Wegen zugänglich, denn neben der Umsetzung mit Phosphortrichlorid mit anschließender Oxidation bietet sich die direkte Reaktion von 35 mit Phosphorylchlorid an [82]. Während die Synthese des methylsubstituierten Phosphanoxids 40 ohne Hindernisse gelang, verlief beim fluorierten Bromxylol 37 bereits der Halogen-Metall-Austausch problematisch. Die auf -50 bis -60°C gekühlte Etherlösung von 37 wurde bei Zugabe der n-Butyllithium/n-Hexan-Lösung spontan schwarzbraun. Die Entstehung des Lithiumsalzes konnte nicht verfolgt werden. Die Ursache für die geringe Ausbeute an 39 (11%) nach anschließender Phosphortrichlorid-Zugabe und oxidativer Aufarbeitung liegt - verglichen mit 40 (41%) - in der unselektiv verlaufenden Metallierung begründet.

Literaturrecherchen legen nahe, daß unter den beschriebenen Bedingungen die beiden CHF_2-Gruppen eines Phenylrestes eine Metallierung in Stellung 4 fördern [23]. Eigene Optimierungsversuche wie auch neuere, den Halogen-Metall-Austausch betreffende Veröffentlichungen ergaben, daß diese unerwünschte Nebenreaktion bei -80°C weitgehend unterdrückt wird [83]. Daß es sich bei den letztlich isolierten, farblosen Kristallen um die gewünschte Verbindung 39 handelt, konnte durch Elementaranalyse, Massenspektrum und ^1H-, ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Daten (Tab. 6) abgesichert werden. Nicht unerwartet bieten die Spektren bei Raumtemperatur keinerlei Hinweis auf gehinderte Rotationen. Sowohl das ^{19}F- als auch das

^{1}H-NMR-Spektrum entsprechen den für schnellen Austausch erwarteten M_5- und/oder M_6-Grenzspektren.

6.1.3 *Derivate des Methans*

In den sechsfach *m*-CHF_2-substituierten Triphenylmethanderivaten 41 und 44 sollte der im Vergleich zu 39 wesentlich kürzere Z-C_{ar}-Abstand den Übergangszustand des "Ein-Ring-Flips" zusätzlich begünstigen und die Chancen für eine Mechanismusumkehr steigen lassen.

Verbindung 42 wurde zunächst durch Umsetzung des Lithiumsalzes mit CO_2 entsprechend Lit. 84 synthetisiert. Es stellte sich jedoch die Frage, ob diese mehrstufige Reaktionsfolge nicht durch Verwendung von Chlorameisensäure-ethylester umgangen werden konnte. Da sich sämtliche Literaturübersichten über derartige Carbinolsynthesen ausschwiegen, wurde auch diese Reaktion einschließlich der nachfolgenden Derivatisierungen mit CH_3-substituiertem Ausgangsmaterial geprüft [85]. Diese Testsynthesen bargen keine unüberwindbaren Schwierigkeiten. NMR-Daten, Massenspektren und C,H-Analysen erlaubten es, für jede der kristallin anfallenden Substanzen dieser Serie eine eindeutige Strukturzuweisung zu treffen.

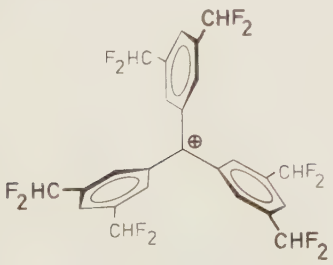
Im Gegensatz zum methylsubstituierten Carbinol 42, das sich nach mehrstündigem Stehenlassen der Reaktionslösung kristallin abschied, gelang die Isolierung der analogen CHF_2-substituierten Verbindung 41 weder durch Extraktion noch durch Sublimation oder Destillation. Das Felddesorptions-

Massenspektrum der erstarrten Rohproduktmasse offenbarte, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen neben 41 in geringer Menge 1,1-Bis(difluormethyl)phenyl-1-pentanol entstanden war [86]. Deshalb scheiterte wahrscheinlich auch die laut Literatur (die schlechten Kristallisationseigenschaften hochsubstituierter Carbinole sind wohl dokumentiert [87]) häufig zum Einsatz kommende Reinigung über die Synthese des entsprechenden Halogenids. Die orientierende Erprobung chromatographischer Reinigungsmethoden beschied allenfalls einer HPLC-Trennung Erfolgsaussichten. Der Übertragung der optimierten, im analytischen Maßstab gefundenen Trennbedingungen auf den präparativen Maßstab waren jedoch Grenzen gesetzt, da die zur Verfügung stehende Säule nie mehr als 110 mg Rohprodukt pro Charge zuließ. Die Annahme, daß es sich bei der UV-spektroskopisch detektierten Fraktion mit der größten Retentionszeit um 41 handelt, wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum belegt. Den eindeutigen Strukturnachweis lieferte die C,H-Analyse einer doppelt HPLC-gereinigten Probe. Dieses Material erstarrte im Laufe einiger Stunden zu einer hellgelben, mikrokristallinen Masse mit Schmp. 75-77°C. Die ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur erwartungsgemäß für alle CHF_2-Gruppen jeweils nur eine gemittelte, charakteristische Signalgruppe.

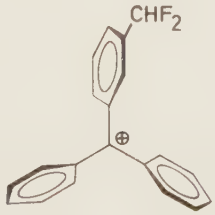
Setzte man 50-160 mg HPLC-gereinigtes 41 unter Inertgas mit frisch destilliertem Acetylbromid um [88], erhielt man nach mehrstündigem Rühren bei 40°C und nach anschließendem

Entfernen der Essigsäure und des überschüssigen Acetylbromids im Hochvakuum ein blaßgelbes Öl, das im Verlauf einiger Tage zu einem Pulver mit Schmp. 112-115°C kristallisierte. Das davon angefertigte Massenspektrum bestätigt eine quantitative Umsetzung von 41, was auch vom ^{1}H-NMR-Spektrum gestützt wird: es fehlt das Signal der OH-Gruppe und die Verschiebungsdifferenz zwischen den *o*- und *p*-Protonen hat sich im Vergleich zu 41 vergrößert.

Versuche, durch die Reaktion von 41 und 44 mit *Lewis*-Säuren das sechsfach *m*-CHF_2-substituierte Carbenium-Ion 46 in situ zu erzeugen, blieben erfolglos [89]. Die nach Zugabe eines Äquivalents Antimonpentachlorid zwischen +35 und -100°C registrierten ^{19}F-NMR-Spektren der tiefgefärbten Reaktionslösung wiesen eine Vielzahl neuer Signale auf, die das Entstehen gemischter Fluor/Chlor-Antimonverbindungen nahelegen [90]. Stets fehlten auch in den Protonenspektren die für die CHF_2-Gruppen typischen Signale.



46



47

Auch die Verwendung von Bortribromid führte zu unbekannten, zum Teil extrem schwerlöslichen Produkten. Bortrifluorid-Etherat erwies sich als zu schwache *Lewis*-Säure, wie anhand der nur leichten Farbänderung der Reaktionslösung und der im Bereich von +35 bis -100°C aufgenommenen NMR-Spektren deutlich wurde.

Im Bereich des langsamen Austausches erwartet man für 46 wegen der sp^2-Hybridisierung des Zentralatoms ein ^{19}F-Spektrum vom $[ABX]_6$-Typ. Da die proximal und distal stehenden CHF_2-Sonden nicht mehr unterschieden werden können, ist eine Differenzierung der einzelnen "Flip-Mechanismen" anhand der austauschverbreiterten Spektren nicht mehr möglich. Wegen der geringen Aussagekraft der ^{19}F-NMR-Spektren wurden weitere Versuche zur Herstellung von 46 unterlassen.

6.2 *Diskussion der ^{19}F-NMR-Spektren*

Bei keiner Modellverbindung der *m*-Serie konnte anhand NMR-spektroskopischer Messungen eine gehinderte intramolekulare Rotation nachgewiesen werden. Nachdem innerhalb des durch die Lösungsmittel Aceton-d_6 und Acetonitril-d_3 vorgegebenen Temperaturbereichs keine Linienverbreiterung erkennbar war, kamen typische Tieftemperatursolventien wie Vinylchlorid oder Dimethylether-d_6 zum Einsatz. Doch auch dann konnte bis zu Temperaturen von -160°C keine auf verlangsamten Austausch hinweisende Linienformverbreiterung festgestellt werden.

Für diesen zunächst vielleicht überraschenden Befund bieten sich zwei Rationalisierungsmöglichkeiten an, die gegeneinander abzuwägen sind. Die eine wäre, daß die Aktivierungsbarriere tatsächlich unter der Nachweisgrenze von weniger als 5-6 kcal/mol liegt. Andererseits könnte es sein, daß die CHF_2-Sonden ihren Dienst versagen, obwohl die Rotation im untersuchten Temperaturbereich gehindert ist. Es könnte möglich sein, daß dies wegen zufälliger Isochronie nicht nachweisbar ist. Zumindest für die Methanderivate ist das nicht so einfach von der Hand zu weisen, was auch durch die Untersuchungen von *Freedman* nahegelegt wird [14a]. Er untersuchte Enantiomerisierungs- und Diastereomerisierungsprozesse unterschiedlich substituierter Triphenylcarbenium-Ionen ebenfalls mit der CHF_2-Sonde. Für $\underline{\underline{47}}$ registrierte er bei -40°C in Acetonitril als Solvens (94.1 MHz) das den langsamen Austausch belegende ABX-Spektrum. Die Verschiebungsdifferenz zwischen A und B wird mit 140 Hz angegeben. Die Einführung von den Übergangszustand stabilisierenden Substituenten in den Grundkörper $\underline{\underline{47}}$ senkt die Aktivierungsbarriere. Immer wird eine deutliche Linienverbreiterung des Tieftemperaturspektrums oberhalb von -100°C beobachtet.

Nun liegen die Bindungslängenunterschiede bezüglich des C_{ar}-Z-Abstandes laut Röntgenstrukturanalyse bei Carbenium-Ionen und Methanderivaten im Bereich von 0.1 A. Korreliert man aber für die Klasse der *o*-CHF_2-substituierten Verbindungen

10-14 die aus Röntgenstrukturanalysen abgeschätzten Bindungslängen mit der Temperaturabhängigkeit der k-Werte, so bewirkt eine Verminderung des Zentralatom-Ligand-Abstandes um etwa 0.15 A eine Zunahme der Koaleszenztemperatur um etwa 30-40°C. Extrapoliert man von diesen Werten, so sollte für die gemessenen Methanderivate der Koaleszenzbereich keinesfalls unter -140°C liegen und somit - Nichtäquivalenz der F-Atome vorausgesetzt - nachzuweisen sein [14a]. *Freedman* berichtet aber auch von der großen Lösungsmittelabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen der diastereotopen F-Kerne in 47. So zeigt das in Dichlormethan-d_2 aufgenommene ^{19}F-NMR-Spektrum bis -80°C keine Veränderung der <AB>(X)-typischen, eigentlich den schnellen Austausch symbolisierenden Linienform. Bei Zugabe von Acetonitril, Propionitril oder Trifluoressigsäure, also Lösungsmitteln mit "anisotropen Gruppen" (z.B. CN oder CO), beobachtet man konzentrationsabhängige Diastereotopie-Effekte [14a], ebenso ist die Strukturabhängigkeit dieser Effekte bekannt. Nicht auszuschließen ist deshalb, daß die pyramidale Konfiguration und die wenig "anisotropen" Lösungsmittel Vinylchlorid und Dimethylether die Diastereotopie der F-Atome nicht sichtbar werden lassen. Dies muß nicht unbedingt für das Phosphanoxid 39 gelten, dem ein um etwa 0.3 A längerer Bindungsabstand zuzuordnen ist. Die Aktivierungsbarriere von 39 kann also durchaus außerhalb des zugänglichen Meßbereiches liegen [91].

7. *Selektive Kernspin-Populationsinversions-Experimente an stark gekoppelten Spinsystemen bei chemischem Austausch*

Resümiert man die vorangehenden Abschnitte, bleibt die Erkenntnis, daß mechanistische Probleme der beschriebenen Größenordnung ohne das Instrumentarium der automatisierten, iterativen Bandenformanalyse grundsätzlich nicht zweifelsfrei lösbar sind. Dagegen sollte die bloße Unterscheidung zwischen den alternativen Zuordnungen 1 und 2 (vgl. Abb. 11) auch auf direkterem Weg und nicht nur über iterative "black-box"-Kalkulationen gelingen; vielmehr ist anzunehmen, daß sich die tatsächlich vorliegende Zuordnung in Magnetisierungstransfer-Experimenten widerspiegelt. Diesen Experimenten liegt die Idee zugrunde, daß bei Störung einer Resonanz im Bereich des langsamen Austausches eine Übertragung dieser Störung auf alle diejenigen Resonanzen erfolgt, die mit der eingestrahlten Linie über chemische Austauschprozesse verknüpft sind, was im Spektrum durch zeitabhängige Intensitätsverschiebungen zum Ausdruck kommt. Unter besonderen Umständen, wenn z.B. jedem Kern ein Singulett oder ein Multiplett vom Typ erster Ordnung zuzuordnen ist, kann nicht nur das Netzwerk chemischer Austauschvorgänge aufgedeckt werden, sondern es gelingt zudem deren quantitative Charakterisierung. Die dazu notwendigen theoretischen Grundlagen und die Auswertungsmethodik zur Bestimmung der Relaxationszeit- und Geschwindigkeitsparameter finden sich in den klassischen Sättigungs-Transfer-Arbeiten von *Forsén* und *Hoffman* [92].

Im Fall der CHF_2-substituierten Modellverbindungen zeigten orientierende Experimente, daß die resultierenden ^{19}F-NMR-Spektren eine ad-hoc-Interpretation nicht zulassen. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß selbst die qualitative Analyse nur dann einfach ist, falls alle am Austausch beteiligten Kerne durch Singuletts charakterisiert sind *und* keine verzweigten Austauschprozesse ablaufen. Im vorliegenden Fall handelt es sich jedoch um ein stark gekoppeltes Spinsystem, bei dem die quantenmechanische Mischung der einfachen Spinproduktfunktionen die für Magnetisierungstransfer zu erwartenden Effekte verschleiert. Erschwerend kommt hinzu, daß beim M_5 -Mechanismus der Austausch innerhalb der AB-Systeme doppelt so schnell abläuft, wie der die Zuordnung definierende Austausch zwischen diesen. Es ist evident, daß deshalb Intensitätsveränderungen für $\underline{\underline{10}}$ mit $\underline{\underline{14}}$ sehr klein ausfallen müssen, selbst wenn die Möglichkeiten der modernen Pulstechnik ausgeschöpft werden und durch Linieninversion statt Sättigung eine Verdopplung der experimentellen Empfindlichkeit erreicht wird. Um dennoch mit derartigen Transferexperimenten die Verschiebungszuordnung treffen zu können und damit die Bandenformkalkulationen auf unabhängige Weise zu belegen, wurde entsprechend folgendem Arbeitskonzept vorgegangen:

Den Ausgangspunkt bildete die quantenmechanische Verallgemeinerung der die Experimente beschreibenden Theorie. Darauf basierend mußte ein Programm geschrieben werden, das es erlaubt, die Intensitätsverteilung als Funktion von

Geschwindigkeitskonstanten, spektroskopischen Parametern und der Verzögerungszeit τ nach der Störung zu verfolgen, um aufzudecken, welche Bedingungen die optimale Differenzierung zwischen den für beide Zustände generierten Spektren garantieren. Nachdem offenkundig war, mit welchen Auswirkungen bei Vertauschung von ν_C und ν_D zu rechnen ist, wurde das Experiment konzipiert, durchgeführt und die Zuordnung durch Vergleich mit den berechneten Spektren getroffen. Eine detailliertere Beschreibung, sowohl der Theorie, des Programms, als auch der experimentellen Technik geben die anschließenden Paragraphen.

7.1 *Quantenmechanische Formulierung*

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 4 beschriebenen DNMR-Messungen werden mit den klassischen *Forsén-Hoffman*-Experimenten und deren Puls-FT-Varianten zeitabhängige Nichtgleichgewichtszustände untersucht [93]. Es wird nach einer gezielten Störung des Systems, z.B. einem selektiven 180°-Puls die Rückkehr in einen Gleichgewichtszustand verfolgt. Konsequenterweise erfordert die Berechnung derartiger Versuche die Lösung zeitabhängiger Differentialgleichungen. Am elegantesten läßt sich dies bewältigen, wenn man sich, wie nun skizziert, bei der Formulierung des Problems der Spindichtematrixtheorie im Liouville-Raum bedient [57-59].

Mit dem Dichtematrixformalismus existiert eine der Zustandsfunktion ψ alternative Beschreibungsmöglichkeit eines mikroskopischen Systems. Die Definitionsgleichung 10 der Dichtematrix, einem im n-dimensionalen Hilbert-Raum definierten hermitischen Operator ρ, impliziert zur Berechnung von Erwartungswerten Rechenvorschrift 11.

$$\hat{\rho} = |\psi><\psi| \tag{10}$$

mit $$|\psi> = \sum_{\mu=1}^{n} c_\mu |\phi_\mu> \quad \text{bzw.} \quad <\psi| = \sum_{\mu=1}^{n} c_\mu^* <\phi_\mu|$$

und $$\rho_{\mu\nu} = <\phi_\mu|\rho|\phi_\nu> = c_\nu c_\mu^*$$

$$<A> = <\psi|\hat{A}|\psi> = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) \tag{11}$$

Zur Beschreibung von NMR-Messungen, die an einer makroskopischen Probe vorgenommen werden, wobei die Zustände der mikroskopischen Untersysteme unbekannt sind, bietet nur der Dichtematrixformalismus ein geeignetes Modell, vorausgesetzt, daß die Matrixelemente ensemblegemittelten Werten entsprechen. Dann sind die Diagonalelemente von ρ als die Populationen der einzelnen Zustände zu interpretieren und, da die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Spinsystem im thermodynamischen Gleichgewicht im Zustand n befindet, durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist, ergibt sich die in der Eigenbasis des Spinhamiltonian H im Hilbert-Raum aufgestellte Gleichgewichtsspindichtematrix ρ_0 entsprechend Gl. 12. Die Entwicklung des Exponentialoperators

unter Berücksichtigung der Hochfeld- und Hochtemperaturnäherung führt dazu, daß ρ_o in sehr guter Näherung der Eigenrepräsentation der z-Komponente des Gesamtspinoperators F_z im n-dimensionalen Hilbert-Raum gleichgesetzt werden kann:

$$\rho_o = \frac{\exp(-H/k_B T)}{\mathrm{Tr}\,\exp(-H/k_B T)} = \frac{E}{n} + \frac{\hbar\omega_o F_z / k_B T}{n} \qquad (12)$$

Im Liouville-Raum, dessen Basis die n^2 linear unabhängigen Operatoren des Hilbert-Raums bilden, entsprechen die $n \times n$ Elemente des im Hilbert-Raum aufgestellten Dichtematrixoperators ρ den n^2 Komponenten des Zustandsvektors ρ.

Nichtgleichgewichtszustände sind durch zeitlich variierende Populationen charakterisiert, deren Zeitabhängigkeit im Hilbert-Raum durch die *Liouville-von-Neumann*-Bewegungsgleichung [59c] wiedergegeben wird. Im Liouville-Raum ist dies einer durch den Liouville-Superoperator **L** erzeugten Rotation des Dichtematrixvektors ρ äquivalent (Gl. 13) [59].

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\,\hbar\,\mathbf{L}\,\rho\,(t) \qquad (13)$$

mit $$\mathbf{L} = H \otimes E - E \otimes H^* = H^L - H^R = H^D \qquad (13a)$$

und $$H^L_{\nu\mu,\kappa\lambda} = H_{\nu\kappa}\delta_{\mu\lambda} \;;\; H^R_{\nu\mu,\kappa\lambda} = H_{\lambda\mu}\delta_{\kappa\nu} \qquad (13b)$$

L, der gemäß Gl. 13a aus dem Hamiltonoperator H und dem Einheitsoperator E zu bilden ist, ist der Klasse der Derivationssuperoperatoren zugehörig.

Die tatsächlich im Experiment beobachtbare Zeitabhängigkeit der Signalintensitäten läßt sich mit Gl. 13 nicht reproduzieren, da in ihr weder Austauschvorgänge noch Relaxationsprozesse erfaßt werden. Auf chemischen Austausch zurückführbare Populationsverschiebungen werden durch den Austauschoperator P erzeugt, der sich seinerseits von den mechanismusspezifischen Permutationen der Basisproduktfunktionen ableitet (Gl. 14).

$$\psi'_{\text{nach Austausch}}(t) = P\,\psi_{\text{vor Austausch}}(t) \tag{14}$$

mit $P^T = P$ und $P^2 = E$ (14a)

Die Gl. 14 adequate Formulierung in der Dichtematrixtheorie lautet dann:

$$\rho_{\text{n.A.}}(t) = P\,\rho_{\text{v.A.}}(t)\,P \tag{15}$$

Wegen 13b und 14a gilt:

$$\rho_{\mu\nu}(t) = \sum_{\kappa\lambda} P_{\mu\kappa}\rho_{\kappa\lambda}P^T_{\lambda\nu} = \sum_{\kappa\lambda} P_{\mu\kappa}P_{\nu\lambda}\rho_{\kappa\lambda} \tag{16}$$

$$= \sum_{\kappa\lambda} Q_{\mu\nu,\kappa\lambda}\rho_{\kappa\lambda}$$

Folgt man *Alexander* [94], wird die Zeitabhängigkeit eines durch die Geschwindigkeitskonstante k charakterisierten Austausches zweier Konfigurationen durch Gleichung 17 wiedergegeben:

$$\left(\frac{d\rho(t)}{dt}\right)_{\text{Austausch}} = k\,[P\,\rho(t)P^T - \rho(t)] = k\,[\rho_{n.A.}(t) - \rho_{v.A.}(t)] \qquad (17)$$

Um diesen Sachverhalt in der Liouville-Repräsentation zu formulieren, sind Gl. 16 und 17 durch 18 und 19 zu ersetzen, wobei 18a und 19a die Rechenvorschriften zur Generierung der Austausch-Superoperatoren **P** und **X** beinhalten.

$$\rho_{n.A.}(t) = \mathbf{P}\rho_{v.A.}(t) \qquad (18)$$

mit $\mathbf{P} = P \otimes P^*$ (18a)

$$\left(\frac{d\rho(t)}{dt}\right)_{\text{Austausch}} = k\,[\mathbf{P}\,\rho(t) - \rho(t)] = k\,\mathbf{X}\,\rho(t) \qquad (19)$$

mit $\mathbf{X} = \mathbf{P}-\mathbf{E}$ (19a)

Für komplexe Austauschprozesse, die den gleichzeitigen Wechsel zwischen mehreren Kernkonfigurationen fordern, resultiert der Gesamtaustausch-Superoperator **X** nach Summation der die einzelnen elementaren Permutationen beschreibenden gewichteten Austausch-Superoperatoren $\mathbf{P}_n$:

$$X_{\mu\nu,\kappa\lambda} = \sum_{n=1}^{i} a_n (P_{n,\mu\kappa} P_{n,\nu\lambda} - \delta_{\mu\kappa}\delta_{\nu\lambda}). \qquad (20)$$

a_n: Gewichtungsfaktor

Der Relaxationsterm wird durch eine hermitische Matrix, die *Redfield*-Relaxationsmatrix, repräsentiert. Hier existiert keine wie für **L** und **P** aufgezeigte direkte Analogie zum Hilbert-Raum; der Relaxations-Superoperator **R** unterscheidet sich von der *Redfield*schen Relaxationsmatrix nur dadurch, daß er im Liouville-Raum definiert ist. **R** wirkt auf einen durch die Abweichung des Spinsystems vom thermodynamischen Gleichgewicht bestimmten Differenzdichtematrix-Vektor ein (Gl. 21). Die exakte Berechnung der Matrixelemente setzt die Kenntnis der fouriertransformierten Korrelationsfunktion voraus. Da diese gemeinhin nicht einfach zugänglich ist, wird auch hier auf ein allgemein verwendetes Näherungsverfahren [59] zurückgegriffen und **R** dem Produkt einer realen Konstante, der reziproken longitudinalen Relaxationszeit T_1, mit der Einheitsmatrix des Liouville-Raums gleichgesetzt (Gl. 21a). Es wird postuliert, daß die Relaxation des gesamten Spinsystems näherungsweise durch eine Relaxationszeit charakterisiert werden kann. Die Praxis lehrt, daß, eine diagonale Spindichtematrix vorausgesetzt, diese Betrachtungsweise zu keiner dramatischen Verfälschung der Ergebnisse führt.

$$\left(\frac{d(\cdot)}{dt}\right)_{\text{Relaxation}} = \mathbf{R}\,[\rho(t) - \rho_0] \qquad (21)$$

mit $\mathbf{R} = -\frac{\mathbf{E}}{T_1}$ (21a)

Faßt man die Gleichungen 13, 17 und 21 zusammen, ergibt sich für die Zeitabhängigkeit des Spindichtevektors im Liouville-Raum folgende Gesamtbewegungsgleichung:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = - ih[\mathbf{L},\rho(t)] + k\mathbf{X}\rho(t) + \mathbf{R}[\rho(t) - \rho_o] \qquad (22)$$

Das Experiment diktiert, ob $\mathbf{L}$ und ρ kommutieren und statt Gl. 22 die vereinfachte Gl. 23 zu lösen ist.

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = k\mathbf{X}\rho(t) + \mathbf{R}[\rho(t) - \rho_o] \qquad (23)$$

Grundsätzlich kann durch eine Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes ein Nichtgleichgewichtszustand *erster* oder *zweiter* Art verursacht werden [95]. Ersterer ist dadurch gekennzeichnet, daß $\rho(t)$ und ρ_o zwar differieren, sie aber - wenn in der Eigenbasis des Hamiltonian aufgestellt - mit diesem kommutieren. Störungen dieses Typs verändern lediglich die Populationen der Zustände, während im Nichtgleichgewichtszustand *zweiter* Art die Dichtematrix zusätzliche, oszillierende Nichtdiagonalelemente aufweist, die in die Berechnung der Erwartungswerte mit einbezogen werden müssen. Die meisten Störungen initiieren zunächst einen Nichtgleichgewichtszustand zweiter Art, doch kann angenommen werden, daß innerhalb sehr kurzer Zeit diese Elemente in Folge von Phasendifferenzen zu Null werden und daher unbeachtet bleiben können. Postuliert

man auch für die hier zur Diskussion stehenden Experimente ein derartiges rasches Abklingen der Nichtdiagonalelemente, wird die Reetablierung des Gleichgewichtszustandes ausschließlich durch intramolekularen Austausch und Relaxation getragen (Gl. 23). Da ρ_o den Gleichgewichtszustand beschreibt und sowohl

$$X\rho_o(t) = 0 \tag{24}$$

als auch $$\frac{d\rho_o(t)}{dt} = 0 \tag{25}$$

gilt, kann bei Definition des Austauschrelaxations-Superoperators M

$$M = X + R \tag{26}$$

und des Differenzdichtevektors $\eta(t)$

$$\eta(t) = \rho(t) - \rho_o \tag{27}$$

Gl. 23 in vereinfachter Form geschrieben werden:

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = M\,\eta\,(t)\ . \tag{28}$$

Wie sich durch Differenzieren beweisen läßt, resultiert als formale Lösung von Gl. 28:

$$\eta(t) = \exp(Mt)\eta(0) = V\exp(\Lambda t)\, V^T \eta(0) \qquad (29)$$

mit $\Lambda = V^T M V = \mathrm{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$

und $\exp(\Lambda t) = \mathrm{diag}(\exp\lambda_1 t, \exp\lambda_2 t, \ldots, \exp\lambda_n t)$ (29a)

Beweis:

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = V \Lambda \exp(\Lambda t) V^T \eta(0)$$

$$= V \Lambda V^T V \exp(t) V^T \eta(0)$$

$$= M \eta(t)$$

q.e.d.

Es ist ein Vorzug der Liouville-Repräsentation, daß sie eine transparente und kompakte Formulierung und Lösung zeitabhängiger Prozesse ermöglicht: problemlos kann entsprechend Gl. 27 und 29 für beliebige Wartezeiten der Dichtematrixvektor aufgestellt werden. Im Zuge der sich anschließenden Intensitätskalkulation ist zu beachten, daß die Linienintensitäten bei Puls-FT-spektroskopischer Detektion von Nichtgleichgewichtszuständen nicht mehr ausschließlich durch die Populationsdifferenzen der jeweils verbundenen Energiezustände bestimmt sind, sondern die Populationen sämtlicher Energiezustände eine Rolle spielen [95,96].

Vor allem für Pulswinkel $>20^{o}$ findet man nach frequenzselektiver Störung eines homonuclearen gekoppelten Spinsystems eine deutliche Abhängigkeit der relativen Intensitäten von der Dauer des unselektiven Beobachtungspulses. Im rotierenden Koordinatensystem bewirkt die Einwirkung eines starken RF-Pulses auf das durch $\rho_{-o}(t)$ charakterisierte Spinsystem die Rotation der Gesamtmagnetisierung um den Winkel θ in der yz-Ebene:

$$\rho_{+o}(t) = R_{+}\rho_{-o}(t)\, R_{-} \quad . \tag{30}$$

Diese Transformation wird im n-dimensionalen Hilbert-Raum ausgeführt, da sich in der Spinproduktbasis für den Pulsoperator $R_{\pm}$ eine simpel programmierbare Form ergibt. Wie jeder Rotationsoperator kann auch der Pulsoperator als Exponentialoperator geschrieben werden:

$$R_{\pm} = \exp(\pm i\theta F_{x}) \tag{31}$$

$$\text{mit} \quad F_{x} = \sum_{n=1}^{N} I_{x,n} \quad .$$

Nach Expansion und Berücksichtigung trigonometrischer Relationen läßt sich der Pulsoperator eines n-Spin-Systems in der Spinproduktbasis (PB) analog Gl. 32 generieren.

$$R_{\pm PB} = \prod_{1}^{N}\{\cos(\theta/2)\, E \pm 2i \sin(\theta/2) I_{x}\} \tag{32}$$

Die integrierte Intensität des Übergangs $j \rightarrow k$ berechnet sich in der Eigenbasis entsprechend Gl. 33 [95]

$$L_{j,k}(t) = \rho_{+o\,jk}(t)\, F_{y,kj} + \rho_{+o\,kj}(t) F_{y',jk}$$
$$= 2\ \mathrm{Re}\{\rho_{+o\,jk}(t) F_{y'kj}\} \qquad (33)$$

7.2 *Berechnung der Magnetisierungstransfer-Experimente an CHF_2-substituierten Modellverbindungen mit SPICE*

Auf dem Fundament vorstehender, theoretischer Überlegungen und Gleichungen wurde das Programm SPICE (*S*elective *P*opulation *I*nversion for *C*hemical *E*xchange) entwickelt. Nachstehend werden Programmorganisation und -ablauf (siehe Abb. 28) des inzwischen für 5 1/2 Spinkerne erweiterten und verallgemeinerten Programms [97] am Beispiel des in dieser Arbeit interessierenden ^{19}F-ABCD-Spinsystems erläutert. Die Kopplungen zu den Heteroatomen beeinflussen die relativen Linienintensitäten innerhalb des ABCD-Spektrums nicht und werden in der Programmerläuterung nicht berücksichtigt. Für die Detektion der zeitlichen Intensitätsveränderungen erweisen sie sich jedoch als nützliche interne Referenz (siehe Abb. 30).

In SYSDEF, der ersten Hauptunterroutine, werden die das System charakterisierenden Daten eingelesen:

- die Verschiebungen und Kopplungen, wie sie die DAVINS- und DNMR5-Kalkulationen (Absch. 2 und 4) ergaben,

- die Relaxationszeit T_1, die über separate FT-Experimente, z.B. ein Inversion-Recovery-Experiment, ermittelt wurde,
- die sich aus den DNMR5-Kalkulationen ergebenden thermodynamischen Daten (Absch. 5) des angenommenen Mechanismus M_5 einschließlich der Temperatur, bei der das Magnetisierungsexperiment durchgeführt werden soll,
- die den Mechanismus charakterisierenden Kernpermutationen und ihre Gewichtsfaktoren (vgl. Text),
- die Verschiebung(en) der zu invertierenden Frequenz(en),
- die Wartezeiten nach der Störung, für die eine Spektrenkalkulation gewünscht ist,
- der Flip-Winkel θ des unselektiven Beobachtungspulses und
- die das Zeichnen der kalkulierten Spektren betreffenden Informationen bezüglich Linienbreite, Spektrenausschnitt, Spektrenhöhe etc.

Zudem wird die Unterroutine RCCAL zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_5 entsprechend der *Eyring*-Gleichung aufgerufen.

Die zweite Hauptunterroutine PREPAR steuert sowohl die Berechnung des Gleichgewichtsspektrums als auch die Generierung der Austausch-Superoperatoren $\mathbf{P}_n$, des Pulsoperators $R_{\pm}$ und des F_Z-Operators.

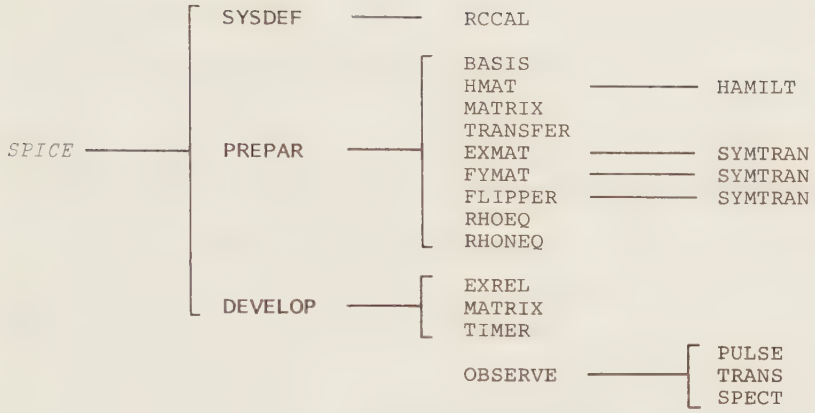
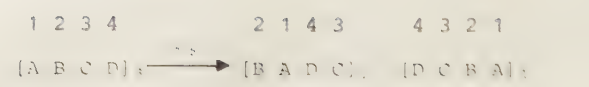


Abb. 28. Organisation des SPICE-Programms

In BASIS werden die sechszehn Spinproduktfunktionen $(\alpha\alpha\alpha\alpha) = \phi_1$ bis $(\beta\beta\beta\beta) = \phi_{16}$ des ABCD-Spinsystems erzeugt, in F_z entsprechend ihrer I_z-Komponenten gespeichert, und in HMAT wird der Hamiltonoperator H_{PB} über die vorgegebenen Verschiebungen und Kopplungen in der Spinproduktbasis (PB) berechnet.
Die Diagonalisierung geschieht in MATRIX (Gl. 34), während in TRANSFER aus den Energieeigenwerten die Übergangsfrequenzen aller Einquantenübergänge abgeleitet und sortiert werden.

$$U^T H_{PB} U = H_D \triangleq H_{EB} \qquad (34)$$

Der Austauschmechanismus M_5 ist in zwei elementare Permutationsprozesse mit den Gewichtsfaktoren a_n gleich 1/3 und 2/3 aufzugliedern:



In EXMAT wird für jede dieser Permutationen der Austauschoperator $P_{1,PB}$ und $P_{2,PB}$ in der Produktbasis aufgestellt. Folglich muß die in SYSDEF vorzugebende Symbolik 2143;2/3 bzw. 4321;1/3 lauten. Die Elemente der Austauschmatrizen werden im Programm durch schrittweises Vergleichen der permutierten Basisfunktionen mit allen übrigen erzeugt. Dem Matrixelement P_{89} ist demzufolge in P_1 und P_2 der Wert 1 bzw. 0 zuzuordnen (Gl. 35a, b):

$$P_1\phi_8 = P_1(\alpha\beta\beta\alpha) = (\beta\alpha\alpha\beta) = \phi_9 \; ; \; P_{1,89} = 1 \qquad (35a)$$

$$P_2\phi_8 = P_2(\alpha\beta\beta\alpha) = (\alpha\beta\beta\alpha) = \phi_8 \; ; \; P_{2,89} = 0 \qquad (35b)$$

In SYMTRAN wird die Transformation in die Eigenbasis (EB) durchgeführt (Gl. 36); dies ist notwendig, da einerseits, wie in Absch. 7.1 erläutert, die Bewegungsgleichung im Liouville-Raum nur in der Eigenbasis eine einfache Form annimmt, die Austauschoperatoren andererseits nur in der Produktbasis aufzustellen sind.

$$U^{T}P_{n,PB}U = P_{n,EB} \qquad (36)$$

Durch Tensorproduktbildung (Gl. 18a) werden die Austausch-Superoperatoren P_n zugänglich.
Mit dem Aufruf der Unterroutine FYMAT wird die F_y-Matrix zunächst wieder in der Spinproduktbasis entwickelt [vgl. Beispiel in (Gl. 37)] und anschließend in die Eigenbasis überführt.

$$F_y\phi_3 = F_y(\alpha\beta\alpha\alpha) = -1/2i \sum_{n=1}^{4} (I_+ - I_-)(\alpha\beta\alpha\alpha)$$

$$= -1/2i\ (\alpha\alpha\alpha\alpha - \beta\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\beta\alpha - \alpha\beta\alpha\beta)$$

$$= -1/2i\ (\phi_1 - \phi_6 - \phi_8 - \phi_{10}) \qquad (37a)$$

damit gilt: $$-F_{y,31} = F_{y,36} = F_{y,38} = F_{y,310} = -1/2i \qquad (37b)$$

Bei der Erzeugung der Pulsoperatoren $R_\pm$ in FLIPPER in der Produktbasis wird von der in Gl. 38 aufgezeigten Gesetzmäßigkeit Gebrauch gemacht,

$$R_\pm = (\pm)^m A^{4-m} B^m \qquad (38)$$

mit $A = \cos\vartheta/2$

und $B = i \sin\vartheta/2$ (38a)

wobei m festlegt, in wievielen Positionen sich die Produktfunktionen ϕ_i und ϕ_j unterscheiden. Die komplexen Matrizen

$R_{\pm}$ werden vor der Transformation in die Eigenbasis in Realteil und Imaginärteil aufgetrennt:

$$U^T R_{\pm(PB)} U = U^T R^{real}_{\pm(EB)} U \pm U^T R^{imag}_{\pm(EB)} U \qquad (39)$$

Gl. 12 zufolge ist die Gleichgewichts-Spindichtematrix ρ_o als Summe einer Konstanten und eines F_z-abhängigen Terms aufzufassen. Die additive Konstante erweist sich bei der Berechnung als bedeutungslos, da sie einerseits wegen Differenzbildung zwischen ρ_o und $\rho(t)$ (Gl. 27) entfällt und andererseits bei Einwirkung des Pulsoperators unverändert bleibt. In RHOEQ wird deshalb ρ_o dem Produkt der Diagonalmatrix des F_z-Operators und einer für die Rechnung irrelevanten Konstante C gleichgesetzt (Gl. 40).

$$\rho_{o,ii} = C F_{z,i} \qquad (40)$$

In der Liouville-Repräsentation ergibt sich $\rho_o{}^T$ (RHOEQ) als 16-Komponenten-Vektor entsprechend Gl. 41.

$$\rho^T = C[\ 2\ 1\ 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ -1\ -1\ -1\ -1\ -2\ ] \qquad (41)$$

Da die Dichtematrix zu keinem Zeitpunkt von Null verschiedene Nichtdiagonalelemente aufweist (Absch. 7.1), können alle nun folgenden Manipulationen in dem durch diese Diagonalelemente aufgespannten 16-dimensionalen Spin-Liouville-Unterraum

durchgeführt werden.

Die selektive Linieninversion durch einen 180^{O}-Puls wird in SPICE durch Vertauschen der Populationen der beteiligten Energieniveaus simuliert. Werden beispielsweise die zwei den beiden höchsten Frequenzen zuzuordnenden Linien im ABCD-Spektrum invertiert, resultiert folgende Komponenten-Umgruppierung, die in RHONEQ gespeichert wird:

$$\rho(0)^{T} = C[\ 1\ 0\ 2\ 0\ 0\ 1\ -1\ -1\ 1\ 1\ -1\ 0\ 0\ -2\ 0\ -1\ ] \qquad (42)$$

Die Kalkulation der zeitabhängigen Puls-FT-Spektren wird über eine dritte Hauptunterroutine, DEVELOP, gesteuert. Dabei ist für die in EXREL programmierte Bildung des Relaxationsaustausch-Superoperators M (Gl. 26) die Art des Nichtgleichgewichtszustandes von Bedeutung. Bei Annahme eines Zustandes erster Art sind zur Berechnung von $\rho(t)$ nur die $X_{\mu\mu,\kappa\kappa}$-Elemente erforderlich und Gl. 20 vereinfacht sich dann zu

$$X_{\mu\kappa} \triangleq X_{\mu\mu,\kappa\kappa} = \sum_{\eta=1}^{2} a_{\eta}(P_{\eta,\mu\kappa} - \delta_{\mu\kappa}) \qquad (43)$$

Die Diagonalisierung des Relaxationsaustausch-Superoperators M in MATRIX liefert sowohl V und V^{T} als auch den diagonalisierten Superoperator Λ (Gl. 29). Über die Unterroutine TIMER wird die zeitabhängige Dichtematrix entsprechend den Gleichungen 44 - 46 für die vorgegebenen Wartezeiten zugänglich:

$$\eta_{\mu\mu}(0) = \rho_{\mu\mu}(0) - \rho_{o,\mu\mu} \qquad (44)$$

$$\eta_{\mu\mu}(t) = V_{\mu\nu}\exp(\Lambda_\nu t)V^T_{\nu\kappa}\ \eta_{\kappa\kappa}(0) \qquad (45)$$

$$\rho_{\mu\mu}(t) = \eta_{\mu\mu}(t) + \rho_{o,\mu\mu} \qquad (46)$$

Ist $\rho(t)$ für einen vorgegebenen Zeitpunkt bekannt, erfolgt der Aufruf der vierten Hauptunterroutine OBSERVE, die die Berechnung der Flipwinkelabhängigkeit der Intensitäten $I_m(t)$ und die Zeichnung des Spektrums über die Unterroutinen PULSE (Gl. 30), TRANS (Gl. 33) und SPECT regelt. In SPECT wird aus den Übergangsintensitäten I_m, den Frequenzen ν_m und der vorgewählten Linienbreite ω der Kurvenzug Y des Spektrums berechnet, wobei eine ideale Lorentz-Linienform postuliert wird (Gl. 47). Pro Spektrum werden insgesamt 2048 Zeichenpunkte abgetastet.

$$Y_i = \frac{I_m}{1.0 + (\nu_i - \nu_m)^2\ 4.0/\omega^2} \qquad (47)$$

Erste Testkalkulationen mit SPICE ergaben, daß bei *Inversion* von nur *einer* Resonanzlinie sich die Intensitätsverschiebungen für beide Anordnungen lediglich graduell unterscheiden. Zudem lagen diese Differenzen, gleichgültig, welche Verschiebungs-, Geschwindigkeits-, Relaxationszeit- oder Wartezeitparameter vorgegeben wurden, immer unter 5%, d.h., sie bewegten sich im Millimeterbereich. Angesichts der in der

Theorie bezüglich der Relaxation getroffenen Näherungen (vgl. Absch. 7.1) schien es unrealistisch, aufgrund solcher subtiler, im Experiment kaum zuverlässig detektierbarer Unterschiede eine der beiden Anordnungen definitiv ausschließen zu wollen. Ein günstigeres Bild lieferte die simultane *Inversion zweier* Resonanzlinien. Zum einen konnte die Empfindlichkeit des Experiments verdoppelt werden, zum anderen vereinfachte sich die Differenzierung prinzipiell, da die Anordnungen nun durch gegenläufige Intensitätsverschiebungen gekennzeichnet sind. Invertiert man z.B. im B-Teil des äußeren AB-Systems die Linien 1 und 3 (Abb. 30), so beobachtet man für die Zuordnung 2 eine Intensitätsabnahme der Linie 7 bzw. eine Zunahme der Linie 9 und umgekehrt für Zuordnung 1.

Praktische Beweggründe ließen das Arsan 11 am geeignetsten für die Realisierung derartiger Experimente erscheinen, da einer eindeutigen Interpretation der zeitabhängigen ^{19}F-NMR-Spektren weder Zersetzungsreaktionen, komplizierende zusätzliche Fernkopplungen noch eine zu geringe Linienseparation entgegenstehen sollten. Orientierende Testkalkulationen an dieser Verbindung zeigten, daß maximale Abweichungen neben möglichst kleinen Beobachtungspulswinkeln T_1-Werte zwischen 100 und 200 ms, k_5-Werte von 10 - 20 s^{-1} und Wartezeiten im Bereich von 20 - 50 ms erfordern. Nachdem sich die tatsächlich mit dem Inversion-Recovery-Verfahren gemessenen T_1-Werte laut Tab. 41 im Temperaturbereich von

-75.2 bis -90.6°C zwischen 105 und 75 ms bewegen, mußten Magnetisierungstransfer-Experimenten bei etwa -78°C die größten Chancen eingeräumt werden. Verwendet man zur Kalkulation der dann zu erwartenden Nichtgleichgewichtsspektren den in Tab. 42 zusammengestellten Datensatz, läßt sich die theoretisch zu erwartende Zeit- und Flipwinkelabhängigkeit der Intensitätsverschiebungen zwischen Linie 7 und 9 graphisch zusammenfassen (Abb. 29). Meßbare Differenzen bedingen demzufolge Flipwinkel $\theta<25^{\circ}$. Weiter zeigt die Graphik, daß die Verschiebungszuordnung nur zwischen 20 und 100 ms nach Störung des Gleichgewichtes das Bild der Nichtgleichgewichtsspektren wesentlich prägt. Damit waren sämtliche Rahmenbedingungen für das Experiment, dessen Realisierung mit der DANTE-Pulssequenz [98] gelingen sollte, abgesteckt.

Geht man davon aus, daß ein in der Frequenzdomäne maßgeschneidertes Anregungsspektrum in der Puls-FT-Spektroskopie durch Modulation der RF-Sender-Pulsfolge synthetisierbar ist [98], muß zur selektiven Inversion einer um $\Delta\nu$ von der Senderfrequenz entfernten Resonanzlinie die benötigte Pulsfolge aus m identischen, zeitlich um $\tau = 1/\Delta\nu$ separierten, kurzen und intensiven Pulsen bestehen. Auf diese Weise wird ein kumulativer Effekt nur bei Magnetisierungen, die während τ um den Winkel $\theta = 2n\pi$ um die z-Achse präzedieren, auftreten, d.h. nur diese werden im mit der Senderfrequenz rotierenden

Tab. 41. Gemittelte, über Inversion-Recovery-Experimente bestimmte, T_1-^{19}F-Relaxationszeiten von 11 im Bereich von -75.2 bis -90.6°C.

Temperatur [°C]	Relaxationszeit T_1 [s]
-75.2	0.103(4)
-76.5	0.105(2)
-80.5	0.087(2)
-90.6	0.075(1)

Tab. 42. Datensatz zur Berechnung der ^{19}F-Magnetisierungstransfer-experimente an 11 für T_1 = 0.11 s und -78°C (vgl. Abb. 30)

statische NMR-Parameter		thermodynamische Parameter
ν_A = -11113.04[a]	J_{AB} = 294.94[b]	$\Delta S^{\neq}$ = -7.80 cal mol^{-1} K^{-1}
ν_B = -9480.89	J_{CD} = 301.64	$\Delta H^{\neq}$ = 8.705 cal mol^{-1}
ν_C = -10065.54[c]	J_{AH} = 53.90	k_s = 14.29 s^{-1}
ν_D = -10390.82	J_{BH} = 53.90	
ν_H = 999999.00	J_{CH} = 54.09	
	J_{DH} = 54.09	

a) Die Verschiebungen [Hz] wurden durch lineare Extrapolation aus den in Tab. 15a aufgelisteten Daten berechnet.

b) Die Kopplungen [Hz] wurden Tab. 15b entnommen.

c) Dies entspricht Anordnung 2.

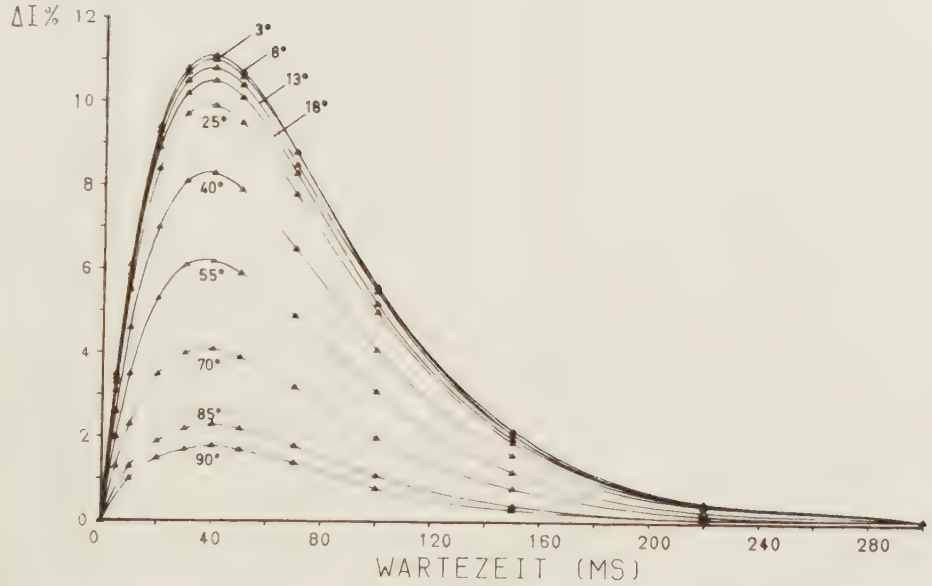


Abb. 29. Mit SPICE für $\underline{11}$ berechnete Zeit- und Flipwinkelabhängigkeit der Intensitätsverschiebungen zwischen Linie 7 und 9 (vgl. Abb. 30 und Tab. 42).

Koordinatensystem durch jeden RF-Puls weiter in Richtung der xy-Ebene gekippt. Wegen der linearen Gesetzmäßigkeiten der FT-Operationen ergeben sich kompliziertere Anregungsspektren durch simple Addition von einzelnen Pulssequenzen. Die Selektivität der DANTE-Sequenz steigt mit der Pulszahl, d.h. mit der Zeitdauer der Sequenz [98]. Im Experiment war sie durch die 54 Hz betragende $^2J_{HF}$-Kopplung limitiert, was bedeutet, daß ein Zeitminimum von 1/54 Hz = 18.5 ms nicht unterschritten werden durfte. Für eine derartige Selektivität mußte am zur Verfügung stehenden XL-100-Gerät die Leistung des Transmitters durch Verstimmen so weit gedrosselt werden, daß ein unselektiver 90°-Puls zwischen 30 - 35 µs Dauer lag und die DANTE-Pulssequenz aus 1-µs-Pulsen (etwa 3°) aufgebaut werden konnte. Die Inversion von Linie 1 ($\Delta\nu$ = 2931.7 Hz; τ = 3.41 ms) und Linie 3 ($\Delta\nu$= 2635.7 Hz; τ = 379.4 ms) wurde mit der Assembler-codierten Programmierung der überlagerten RF-Pulssequenz erreicht, wobei die einzelnen Sequenzen zu verschiedenen Zeiten starteten, aber synchron endeten. Da aus technischen Gründen nicht zwischen Pulsen, die in weniger als 30 µs aufeinander folgten, unterschieden werden konnte, mußte stattdessen ein Puls doppelter Länge generiert werden. Dies erklärt, weshalb im Experiment die Anzahl der DANTE-Pulse pro Sequenz nicht wie von der Theorie gefordert, exakt invers proportional zu den jeweiligen Übergangsmatrixelementen war [93d]. Tatsächlich wurden zur Inversion 60 bzw. 68 Pulse benötigt, was einem Verhältnis von 0.89 entspricht, während das der Übergangsmatrixelemente 0.84 beträgt.

Auf die insgesamt 23.2 µs dauernde DANTE-Sequenz folgte nach einer zwischen 0.01 und 2 s liegenden Wartezeit ein unselektiver 7-µs-(18°)-Beobachtungspuls. Für jede Wartezeit wurde die Sequenz nach einer Aquisitionszeit von 0.5 s und einem Puls-Delay von 1 s insgesamt 32mal wiederholt. Vergleicht man die für Wartezeiten von 20 bis 50 ms registrierten ^{19}F-Nichtgleichgewichtsspektren (Abb. 31) mit den für beide Anordnungen erzeugten "SPICE-Spektren" (Abb. 30), kann ohne jeden Zweifel Anordnung 1 auch Magnetisierungstransfer-Experimenten zufolge ausgeschlossen werden. Zweifellos ließe sich die Güte der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment durch Verwendung einer differenzierteren Relaxationsmatrix oder/und durch Berücksichtigung der Relaxation während der DANTE-Sequenz steigern. Beide Verbesserungen werden jedoch mit einer wesentlich aufwendigeren Programmstruktur erkauft. Da dies offensichtlich selbst bei der hier zur Diskussion stehenden, äußerst komplexen Problematik das Ergebnis nur in seiner Ästhetik beeinflußt, erschien eine Modifikation der allgemeinen SPICE-Version nicht notwendig.

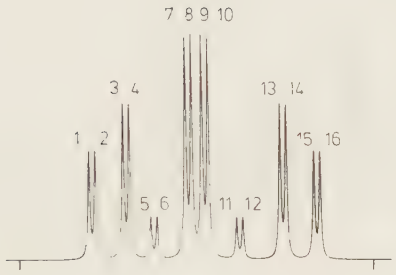


Abb. 30a. Mit SPICE berechnetes ^{19}F-NMR-Gleichgewichtsspektrum von 11 (vgl. Tab. 42)

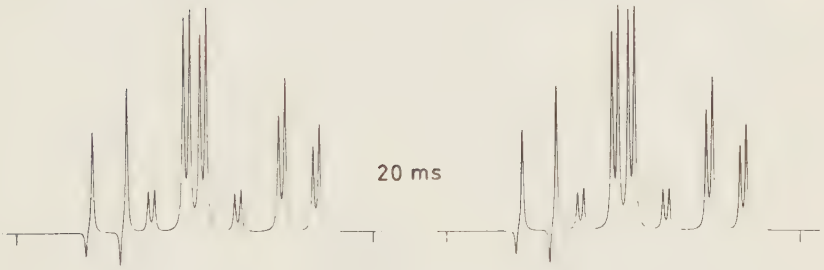


Abb. 30b. Mit SPICE für Zuordnung 1 (links) und Zuordnung 2 (rechts) berechnete ^{19}F-NMR-Nichtgleichgewichtsspektren von 11 (vgl. Tab. 42)

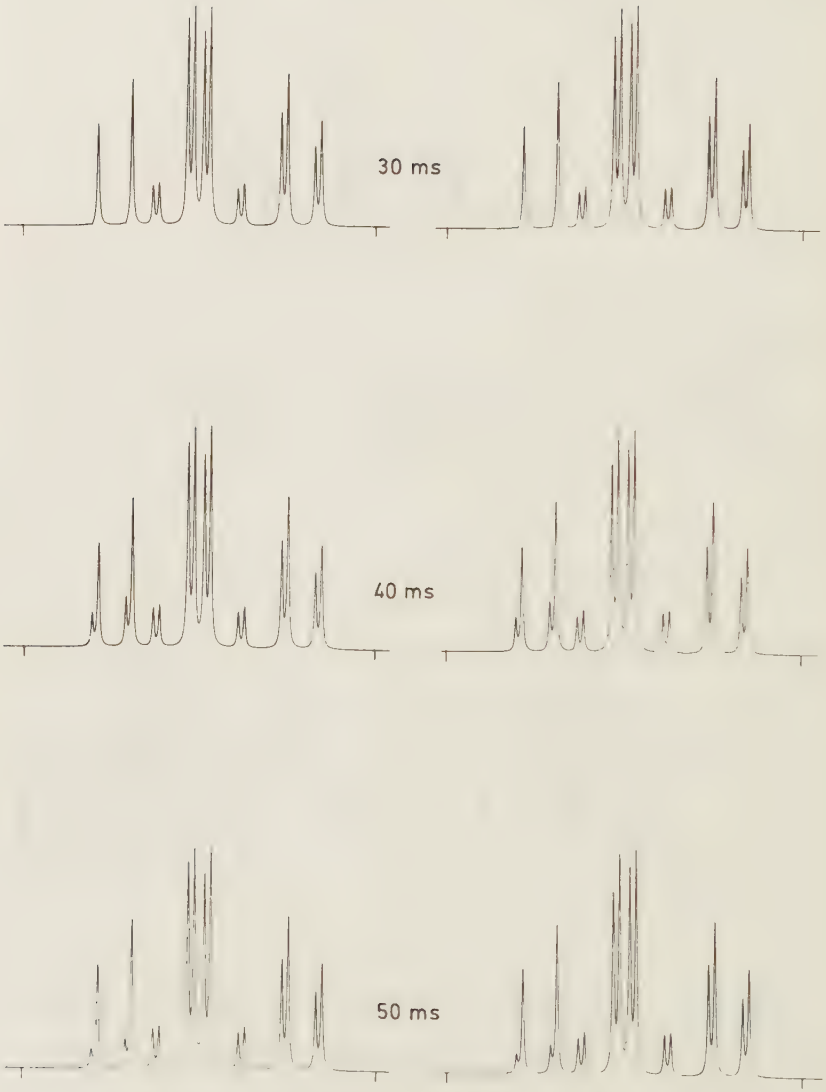


Abb. 30. Forts.

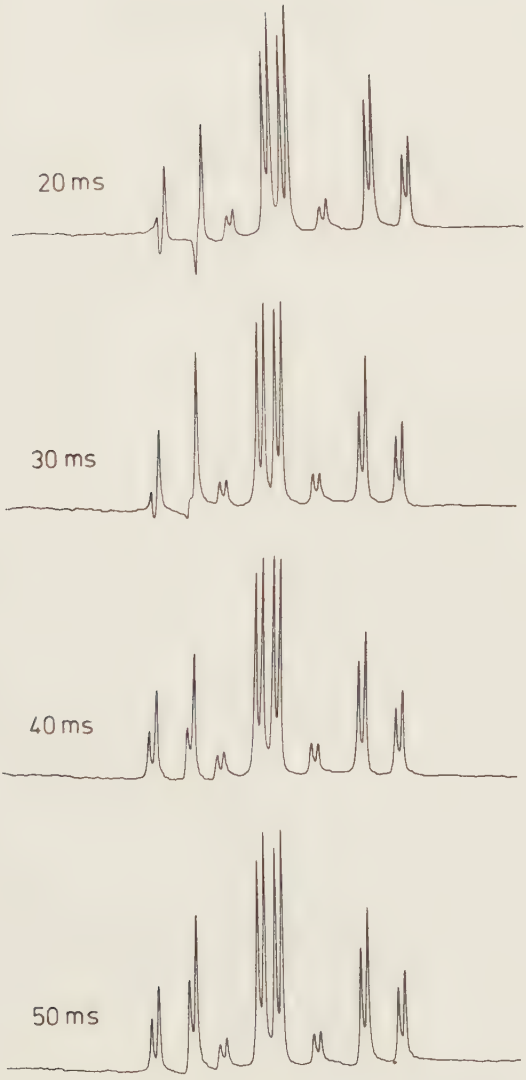


Abb. 31. Beobachtete 94.08-MHz-^{19}F-Nichtgleichgewichts-spektren von 11 in Aceton-d_6 bei -78°C

EXPERIMENTELLER TEIL

8. *Messungen*

8.1 *NMR-spektroskopische Messungen*

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten die Varian-Geräte A 60, EM 360 und XL 100 sowie ein Bruker-WP-200-Spektrometer. Die ^{1}H-Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard, während für die ^{19}F- und ^{31}P-Spektren ein $CFCl_3$/Aceton-d_6-Gemisch (15:85) oder 85proz. H_3PO_4 als externe Referenz gewählt wurde.

Bei allen zur iterativen Bandenformanalyse herangezogenen Spektren handelte es sich um FT-Spektren. Meist wurden im Bereich des langsamen Austausches zwischen 16 und 128 und für die dynamischen ^{19}F-NMR-Spektren 256 - 2048 Aufnahmen akkumuliert. Die Länge des Datenvektors betrug 32 K für die statischen Spektren, für die austauschverbreiterten je nach Feinstrukturgehalt 8 oder 16 K. Das Varian-XL-100/VDM-620-L-100-Spektrometer-Computersystem war zusätzlich mit einer Magnetbandeinheit ausgerüstet, die es erlaubte, die wie üblich auf der Magnetplatte des Geräterechners gespeicherten spektroskopischen Rohdaten auf Magnetband zu kopieren, das dann als Eingabemedium für den CDC CYBER 175 diente.

Die Zusammensetzung der einzelnen Meßproben ist Tab. 43 zu entnehmen. Die Lösungen wurden in 5-mm-o.d.-Präzisions-NMR-Röhrchen (Fa. Wilmad) gefüllt bzw. einkondensiert, durch fünf Ausfrier-Auftau-Cyclen im Vakuum entgast und unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Für die Hochtemperaturmessungen mit Aceton-d_6 und bei Verwendung von Vinylchlorid oder Dimethylether-d_6 als Lösungsmittel kamen spezielle dickwandige Probenrohre zum Einsatz.

Tab. 43. Zusammensetzung der DNMR-spektroskopisch untersuchten Substanzproben und Temperaturbereiche [°C] der Messungen

Verb.	Temperaturbereich von	bis	Lösungsmittel	Probenkonzentration [a]
10	-80.4	93.4	Aceton-d_6	5.3
11	-91.7	60.6	Aceton-d_6	9.2
12	-106.1	37.8	Aceton-d_6	15.1
13	-21.9	120.5	Aceton-d_6	7.7
14	-23.3	123.5	Aceton-d_6	7.9
26	-103.2	35	Aceton-d_6	9.4
39	-165.5	-104.2	Vinylchlorid[b]	15.0
41	-146.3	-115.5	Vinylchlorid[b]	18.5
	-48.2	-16.9	Acetonnitril-d_3	15.4
43	35.5	-98.7	Aceton-d_6	8.9
44	-159.7	-61.5	Dimethylether-d_6	17.5

[a] Gewichtsprozent. [b] Als "interner Lock" wurden 10% Aceton-d_6 zugegeben.

Die *Temperaturmessung* erfolgte durch die Substitutionsmethode [4]: Zunächst wurde über die im Spektrometer eingebaute Kontrolleinheit die Temperatur in der Sonde grob eingeregelt, während die exakte Temperaturmessung direkt vor und nach der Spektrenakkumulation durch Austausch der Meßprobe gegen ein mit Toluol oder Diglyme gefülltes offenes Röhrchen, in das ein Kupfer/Constantan-Thermoelement eingeführt war, erfolgte. Das Thermoelement wurde so montiert, daß sich die Lötstelle genau auf der Höhe der Empfängerspule befand. Es war an ein geeichtes 2100A-03-Digitalthermometer (Fa. Fluke) angeschlossen. Da die Temperaturbestimmung durch die Substitutionsmethode eine Temperaturkontrolle während der Spektrenakkumulation nicht erlaubt, wurden die zur Berechnung der Aktivierungsparameter herangezogenen Abweichungen stets größer als die experimentell gefundenen gewählt.

Im Temperaturbereich von -15 bis -180°C wurde flüssiger Stickstoff, zwischen 0 und -15°C Aceton/Trockeneis und von 0 bis 35°C eine Eis/Kochsalz-Mischung als Kühlmittel für den Stickstoffstrom verwendet. Bei Aufnahmetemperaturen unter -90°C mußte der "Probenspinner" mit trockenem Stickstoff anstatt Luft betrieben werden, da anderenfalls durch einkondensiertes und gefrorenes Wasser eine gleichmäßige Rotation der Substanzprobe nicht mehr gewährleistet war.

Die *Abschätzung der T_1-Relaxationszeiten* von 11 im Bereich des langsamen Austausches (von -75 bis -85°C) geschah mit der "Inversion Recovery"-Pulstechnik. Das von der Fa. Varian zur Verfügung gestellte Software-Paket [99] gestattete eine separate T_1-Berechnung für die zwölf intensivsten Signale des Sechzehn-Linien-Spektrums (Abb. 4 und Absch. 7.2).

8.2 *Massen- und IR-spektroskopische sowie GC-, HPLC- und C,H-analytische Untersuchungen*

Für die *IR-Spektren* diente ein Gittergerät (Modell 125) der Fa. Perkin-Elmer.

Die *gaschromatographischen (GC) Analysen* wurden mit einem Varian-Modell Aerograph 1440 an einer mit Varaport 30 (80/100 mesh) als Trägermaterial und 5proz. Silikon (OV 17) als stationärer Phase beschickten 80-cm-Trennsäule durchgeführt.

Die *Massenspektren (MS)* wurden auf einem Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI, Manchester) registriert.

Für die *HPLC-Trennungen* stand ein Gerät der Fa. Du Pont Instruments (830 Liquid Chromatography) mit einer analytischen Säule (Zorbax Sil, 4.6 mm x 25 cm, Du Pont Instruments) und der entsprechenden präparativen Säule (Zorbax Sil, 21.2 mm x 25 cm) einschließlich des UV-Detektors zur Verfügung.

Die *C,H-Analysen* wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

9. *Präparative Methodik, Darstellung und Reinigung der Lösungsmittel*

Die Reinigung und Trocknung der *Lösungsmittel* erfolgte nach den Vorschriften von *Bunge* [100] und *Weissberger* [101]. Chloroform, Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff ließ man kurz vor Gebrauch eine Chromatographie-Säule mit basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) passieren. Die für die HPLC-Trennung benötigten Lösungsmittel Acetessigester und n-Hexan wurden nach Trocknen destilliert und vor Verwendung zusätzlich filtriert.

Säulenchromatographie (SC) wurde an Aluminiumoxid (90, neutral, Fa. Merck) mit Säulen von 4 und 2 cm Durchmesser sowie 15-20 cm Füllhöhe ausgeführt. R_f-Werte, soweit angegeben, wurden auf Dünnschichtplatten für analytische Zwecke (Al_2O_3, neutral, Typ T, 0.2 mm, Fa. Merck) nach Optimierung der Fließmittelzusammensetzung erhalten und sind nur qualitativ auf die Zonentrennung bei der SC übertragbar. Die Verfolgung des Trennvorgangs bei der SC erfolgte mangels Eigenfärbung der Komponenten durch dünnschicht- bzw. gaschromatographische Analyse der mit Hilfe eines automatischen Fraktionensammlers erhaltenen Fraktionen.

Die Trennbedingungen für die *Hochdruckflüssigkeits-chromatographie* wurden mit Hilfe von HPTLC-Alufolien (Kieselgel, Fa. Merck) ermittelt.

Reaktionen mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Geräten unter Schutzgas durchgeführt.

Bei Versuchen mit *n-Butyllithium* wurde die etwa 1.5 N Lösung in n-Hexan (Fa. Merck) verwendet. Der exakte *n-Butyllithium*-Gehalt wurde jeweils vor Verwendung entsprechend der Literaturvorschrift [102] bestimmt.

Arsentrichlorid und *Chlorameisensäure-ethylester* wurden in p.-a.-Qualität (Fa. Merck oder Fluka) eingesetzt.

Phosphortrichlorid, *Phosphorylchlorid* (Fa. Merck), *Antimontrichlorid* (Fa. EGA-Chemie), *Antimonpentachlorid*, *Bortrifluorid-Etherat*, *Bortribromid* (Industriespenden) und *Acetylbromid* (Fa. Riedel-de Häen) wurden vor Gebrauch durch Destillation oder Sublimation unter Inertgasatmosphäre gereinigt.

Schwefel (Fa. Riedel-de Häen ; p.-a.-Qualität) und *Lithiumaluminiumhydrid* (Fa. Merck) konnten für präparative Zwecke sofort eingesetzt werden.

2,6-Dimethylanilin (4) und *3,5-Dimethylanilin* (30) (Fa. EGA-Chemie) wurden kurz vor der Umsetzung destillativ gereinigt.

1-Brom-2,6-dimethylbenzol (5) wurde sowohl käuflich erworben (Fa. EGA-Chemie, 90-95proz. rein) als auch nach der Literatur [103] hergestellt (Ansatzgröße 1 mol; Ausbeute 43 %).

1-Brom-3,5-dimethylbenzol (31) wurde ausgehend von 30 in 42proz. Ausbeute erhalten [103].

Schwefeltetrafluorid, Vinylchlorid, Dimethylether-d_6 wurden in Laborzylindern von der Fa. Merck-Schuchardt bezogen. *Schwefeltetrafluorid* wurde durch einmaliges Umkondensieren gereinigt, *Vinylchlorid* und *Dimethylether-d_6* wurden direkt in die NMR-Probenrohre einkondensiert.

Aceton-d_6, Acetonitril-d_3, Chloroform-d_1 und *Dichlormethan-d_2* (Fa. Merck oder Fluka) wurden unter Inertgas über Molekularsieb aufbewahrt.

Alle weiteren Chemikalien wurden über die Chemikalienausgaben des Anorganisch-chemischen Instituts oder des Organisch-chemischen Instituts der Universität München bezogen.

10. *Darstellung von 2,6- und 3,5-Bis(difluormethyl)-substituiertem Brombenzol* (8) *und* (37)

10.1 *1-Brom-2,6-bis(difluormethyl)benzol* (8)

1-Brom-2,6-bis(diacetoxymethyl)benzol (6): Die Oxidation von 5 erfolgte in Anlehnung an Lit. 104. 165 g (1.6 mol) feingepulvertes Chrom(VI)-oxid wurden portionsweise unter Kühlung

in 500 ml Essigsäureanhydrid eingetragen. Diese Lösung wurde während 3 h zu 50.0 g (0.269 mol) 5, welches man bei -10°C in eine Mischung von 500 ml Essigsäureanhydrid und 135 ml konz. Schwefelsäure eingebracht hatte, getropft, wobei die Reaktionstemperatur bei ±5°C gehalten wurde. Nach 2 h Rührenlassen bei 10°C wurde die viskose, dunkelgrüne Reaktionsmasse auf etwa 4 kg Eis gegossen, der sich während 12 h abgeschiedene Kristallbrei abgesaugt und bis zur restlosen Entfernung des Chrom(III)-sulfats mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der fast farblosen Kristalle an der Luft wurden 71 g (63%) 6 mit Schmp. 122-124°C (126-127°C nach einmaligem Umkristallisieren aus Ethanol) isoliert. Das Rohprodukt besaß hinreichende Reinheit für alle weiteren Umsetzungen.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.1 (s, 12 H, $COCH_3$), 7.5 [m, 5 H, $CH(OAc)_2$, ArH].

IR (CH_2Cl_2): 1760 st (Ester-C=O); 1370 m ($OCOCH_3$); 1196, 1223 st (Ester-C-O); 1083, 1010 cm^{-1}, m.

2-Bromisophthalaldehyd (7): Zur Hydrolyse von 6 wurden etwa 30-g-Portionen an rohem 6 in einer Mischung von 130 ml konz. Salzsäure, 100 ml Wasser und 200 ml Dioxan suspendiert und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der braune, kristalline Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgeschlämmt, filtriert, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in Dichlormethan aufgenommen und durch Säulenfiltration (Al_2O_3,Akt.V,

ϕ = 2 cm, Füllhöhe 6 cm) vorgereinigt. Einmalige Umkristallisation aus Ethanol ergab in 62proz. Ausbeute analysenreine, farblose Nadeln mit Schmp. 137.5-138.5°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 10.43 (s, 2 H, CHO), 8.15-7.38 (m, 3 H, AB_2-Typ, ArH).

IR (KBr): 3060 schw (ArH); 2895, 2882 schw (COH); 1700, 1676 st (Ar-C=O); 1573 m (C=C); 1233 st; 800, 790 cm^{-1}, m (trisubst. Aromat).

MS (30°C, 70 eV): *m/e* = 214 (97%, M^+), 213 (73%, M^+-H), 212 (100%, M^+), 211 (71%, M^+-H), 186 (15%, M^+-CO), 185 (9%, M^+-CHO), 184 (15%, M^+-CO, M^+-H, HCO), 104 (18%, M^+-Br, HCO), 75 (40%, M^+-2 HCO, Br), 76 (57%, M^+-CO, HCO, Br), 29 (10%, CHO^+).

$C_8H_5BrO_2$ (213.04) Ber. C 45.10 H 2.37
Gef. C 45.20 H 2.30

1-Brom-2,6-bis(difluormethyl)benzol (8): Bei der Fluorierung von 7 mit Schwefeltetrafluorid [105] wurde analog der von *Hasek* [105a] publizierten Reaktionsvorschriften verfahren. Durch HF-Katalyse [105c] konnten die dort angegebenen Reaktionszeiten und Temperaturen drastisch reduziert werden. Als Reaktionsgefäß diente ein 300-ml-Stahlautoklav (vgl. hierzu Darst. von 37), der horizontal auf einer Schüttelmaschine montiert wurde und mit einer Heizbandage (Fa. Pilz,

1 m, Heizleistung max. 250 W, stufenlos durch einen Triac-Regler im Thermostaten von 0 bis 250 W regelbar) beheizt wurde. Als Meßfühler wurde ein NTC-Widerstand (20 kΩ bei 20°C, bis max. 100°C einsetzbar) verwendet. Das Elektronikprinzip des Thermostaten beruhte auf einer 2-Punkt-Schaltung (T = ±2°C bei 90°C im Inneren des Autoklaven). Der Meßfühler lag im Brückenzweig einer Wheatstoneschen Brücke. Als Meßverstärker diente ein Operationsverstärker vom Typ µA 741. Am Ausgang des Meßverstärkers befand sich die Endstufe zur Steuerung des Triac-Leistungsreglers.

Der mit 10.0 g (46.9 mmol) 7, 50 ml Dichlormethan und 23 Tropfen Wasser beschickte Autoklav wurde auf -78°C abgekühlt und evakuiert. 22.0 g (203 mmol) Schwefeltetrafluorid wurden aus einem Laborzylinder in ein evakuiertes Glasgefäß einkondensiert, abgewogen und dann in den Autoklaven überkondensiert. Nach dem Auftauen und der Montage des Heizbandes schüttelte man das Reaktionsgemisch 9 h bei 83-85°C. Das im Überschuß eingesetzte Schwefeltetrafluorid wurde entfernt, die hellbraune Reaktionslösung mit Dichlormethan aus dem Autoklaven gespült, mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Ein GC der in quantitativer Ausbeute anfallenden, blaßbraunen, leicht beweglichen Flüssigkeit lehrte, daß ein Gemisch aus vier sehr ähnlich siedenden Komponenten isoliert wurde. Laut MS handelte es sich bei den Verunreinigungen im wesentlichen um CF_3-substituierte Brombenzolderivate,

die durch Fluorierung von oxidiertem 7 gebildet wurden; nie wurde Ausgangsmaterial 7 zurückgewonnen. Die Rohproduktgemische mehrerer Fluorierungen wurden gesammelt und destillativ mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne (Fa. Fischer) aufgetrennt (Badtemperatur 100°C, Manteltemperatur 65-70°C, Siedegrenze 85°C, 1 Torr, Rücklaufverhältnis 2:1 bzw. 4:1). Die einzelnen Fraktionen wurden gaschromatographisch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung getestet, zusammengefaßt und wenn nötig, redestilliert. Die Gesamtausbeute lag im Durchschnitt bei 62%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.31-7.80 (m, 3 H, AB_2-Typ, ArH), 6.88 (t, 2 H, $^2J_{HF}$ = 54.5 Hz, CHF_2).

^{19}F-NMR (Aceton-d_6): δ = -115.35 (d, 4 F, $^2J_{HF}$ = 54.5 Hz, CHF_2).

MS (100°C, 70 eV): *m/e* = 276 (0.1%, $C_8H_4BrF_5^+$, CF_3-Gruppe statt CHF_2), 258 (98%, M^+), 256 (100%, M^+), 239 (11%, M^+-F), 237 (11%, M^+-F), 238 (20%, M^+-HF), 236 (19%, M^+-HF), 126 (13%, M^+-CHF_2, Br), 177 (18%, M^+-Br), 176 (36%, M^+-HBr), 107 (12%, M^+-CHF_2, F, Br), 75 (8%, M^+-2 CHF_2, Br), 51 (8%, CHF_2^+).

$C_8H_5BrF_4$ (257.03) Ber. C 37.38 H 1.96
Gef. C 37.50 H 2.01

10.2 *1-Brom-3,5-bis(difluormethyl)benzol* (37)

1-Brom-3,5-bis(diacetoxymethyl)benzol (32): Versuche, 32 entsprechend 6 zu synthetisieren, ergaben 6-16% gelbbraunes

Öl, das nicht kristallisiert werden konnte. Folgende, geringfügig modifizierte Prozedur liefert 32 in 61% Ausbeute: 11.5 g (62.1 mmol) 31 wurden bei -10°C langsam zu 200 ml Essigsäureanhydrid, 82 ml Eisessig und 19 ml konz. Schwefelsäure gegeben, anschließend mit 20.0 g (0.20 mol) feingepulvertem Chrom(VI)-oxid portionsweise versetzt; die dunkelgrüne Suspension wurde 8 h bei -10°C gerührt. Vor dem Abgießen der Reaktionsmasse auf ca. 1 kg Eis wurde auf -30°C gekühlt; nur dann schied sich im Laufe von 8 h ein schmutzig-grüner Kristallbrei ab. Das nach Waschen mit Wasser isolierte farblose, feinkristalline Rohprodukt konnte ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden. Der Schmp. von einmal aus Ethanol umkristallisiertem 32 betrug 125-126°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.70 (breit, 2 H, *o*-ArH), 7.62 [s, 2 H, C*H* $(OAc)_2$], 7.56 (breit, 1 H, *p*-ArH), 2.18 (s, 12 H, $COCH_3$).

IR (KBr): 3070 schw. (ArH); 2990, 2930 schw (CH_3); 1785, 1755 st (Ester-C=O); 1372 m ($OCOCH_3$); 1230, 1195 st (Ester-C-O); 700 cm^{-1} m (trisubst. Aromat).

3-Bromisophthalaldehyd (33): Die Hydrolyse von 32 erfolgte in Anlehnung an Literatur 106 . 12.0 g (28.8 mmol) 32 wurden unter Erwärmen in 80 ml 85proz. Phosphorsäure und 40 ml Wasser suspendiert, 30 min unter Rückfluß erhitzt, bevor die klare Reaktionslösung einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Umkristallisation des sich in der Kälte

abscheidenden gelben Öls und der langen farblosen Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff ergab in 72% Ausbeute analysenreines $\frac{33}{22}$ vom Schmp. 126-128°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 10.02 (s, 2 H, CHO), 8.23 (m, breit, 3 H, ArH).

IR (KBr): 3062 schw (ArH); 2740, 2720 schw (COH); 1707-1680 st (Ar-C=O); 881 cm^{-1} m (trisubst. Aromat).

MS (30°C, 70 eV): *m/e* = 214 (89%, M^+), 213 (M^+-H), 212 (100%, M^+, M^+-2 H), 211 (58%, M^+-H), 185 (30%, M^+-CHO), 183 (30%, M^+-CHO), 157 (13%, M^+-CHO, CO), 155 (13%, M^+-CHO, CO), 104 (4%, M^+-Br, CHO), 75 (38%, M^+-Br, 2 CHO), 29 (38%, CHO^+).

$C_8H_5BrO_2$ (213.04) Ber. C 45.10 H 2.37
Gef. C 44.98 H 2.52

1-Brom-5,6-bis(difluormethyl)benzol ($\frac{37}{22}$): $\frac{37}{22}$ wurde analog § dargestellt. Da das bisher verwendete Autoklavenmaterial der Korrosion durch den HF-Katalysator nicht standhielt, wurde eine neue Fluorierungsapparatur aufgebaut. Als Reaktionsgefäß diente ein PTFE-ausgekleideter, mit Manometer und Thermoelement versehener 250-ml-Autoklav (Fa. Berghoff). Die Durchführung des vom Autoklavendeckel in den Reaktionsraum tauchenden Thermoelementes wurde mit Hilfe eines empfindlichen elektronischen Gleichspannungsverstärkers verstärkt und die so gewonnene Spannung sowohl zur Steuerung einer Thermoelektronenglasstab für die Heizung des Autoklaven

als auch zur Temperaturmessung (nach Eichung) herangezogen. Die Heizung bestand aus einer dem Außendurchmesser des Autoklaven (ca. 8 cm) angepaßten Messingrohr, auf dem eine 250-W-Heizbandage fest montiert war. Das in den Reaktionsraum reichende Thermoelement und das Manometer ermöglichten eine bessere Kontrolle des Einkondensierens und des Heizvorganges. Zudem erlaubte es dieses Autoklavenmaterial (10 CrNiTi 189, Remanit 4541), das Reaktionsgemisch von außen magnetisch zu rühren. Nachteilig wirkte sich die schlechte Wärmeleitung der 7 mm dicken PTFE-Innenauskleidung auf die Einkondensationsdauer (3-5 h) aus.

In den evakuierten, auf -78°C abgekühlten Autoklaven wurden zu 10.0 g (46.9 mmol) 33, 50 ml Dichlormethan und 23 Tropfen Wasser 28.0 g (259 mmol) Schwefeltetrafluorid portionsweise einkondensiert. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Überstülpen des Heizmantels wurde das Reaktionsgemisch 10 h bei 80 ± 3°C gerührt (Innendruck 10 bar). Es wurde, wie für 8 beschrieben, aufgearbeitet und ein GC des in 97% Ausbeute anfallenden Rohprodukts aufgenommen. Das geringfügig verunreinigte Material konnte durch Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne gereinigt werden. Die Ausbeute an farbloser, bei 73°C/2.5 Torr siedender Flüssigkeit 37 betrug im Durchschnitt 76%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.77 (s, 2 H, *o*-ArH); 7.58 (s, 1 H, *p*-ArH), 6.64 (t, 2 H, CHF_2, $^2J_{HF}$ = 55.6 Hz).

^{19}F-NMR (Aceton-d_6): δ = -111.92 (m, 4 F, CHF , $^{2}J_{HF}$ = 55.67 Hz, $^{4}J_{HF}$ = 0.97 Hz).

MS (100°C, 70 eV): *m/e* = 258 (97%, M^+), 256 (100%, M^+), 207 (16%, M^+-CHF_2), 205 (15%, M^+-CHF_2), 177 (58%, M^+-Br), 126 (12%, M^+-CHF_2, Br), 75 (10%, M^+-2 CHF_2, Br).

$C_8H_5BrF_4$ (257.03) Ber. C 37.38 H 1.96
Gef. C 37.72 H 2.08

11. *Sechsfach o-substituierte Triarylverbindungen*

11.1 *Derivate des Phosphors*

Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]phosphan (10): Eine Lösung von 2.98 g (11.6 mmol) 8 in 4 ml trockenem Ether wurde bei -45°C unter Stickstoff während 15 min mit einem Äquivalent n-Butyllithium (etwa 6 ml einer 1.5 M n-Butyllithium/n-Hexan-Lösung) versetzt und 1.5 h bei -30°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 15 min hellbraun und man beobachtete die Bildung der schwerlöslichen Lithiumverbindung 9. Nach langsamer Zugabe von 0.252 ml (397 mg, 2.89 mmol) Phosphortrichlorid in 2 ml trockenem Ether bei -40°C ließ man das Reaktionsgemisch auftauen, rührte die dunkelbraune Suspension 10 h bei 25°C und 8 h bei 60°C. Vom Lithiumchlorid wurde abfiltriert, mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 2.4 g rotes Öl zurück, das nach einigen Stunden

in der Kälte teilweise kristallisierte. Ein GC lehrte, daß mindestens zehn Komponenten in vergleichbarer Menge entstanden waren. Durch Digerieren mit Ethanol/Pentan und Umkristallisation aus Ethanol konnten die Verunreinigungen partiell abgetrennt werden. Die gelbbraunen Kristalle (300 mg) wiesen einen Schmelzbereich von 175-195°C auf. Die ersten Fraktionen nach der säulenchromatographischen Auftrennung von 150 mg rohem 10 an Al_2O_3 (Akt. IV, 150 g, CCl_4), enthielten laut GC-Analyse zu 97-99% reines 10. Nach Umlösen aus Ethanol wurden die in 2% Ausbeute (20 mg) erhaltenen, oxidationsunempfindlichen farblosen, langen Nadeln mit Schmp. 223-234°C analysiert.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6) bei -71.0 und 65.1°C siehe Tab. 4, Seite 16 . ^{19}F-NMR (Aceton-d_6) bei -80.4°C siehe Tab. 1-3, Seite 14-15 und Abb. 2. ^{31}P-NMR{^{1}H}(Aceton-d_6) bei -50°C: δ = -42.87 (sept, breit $^4J_{PF}$ = 20.2 Hz); bei 28°C: -42.87 (m, $^4J_{PF}$ = 11.8 Hz).

MS (150°C, 70 eV): *m/e* = 562 (83%, M^+), 543 (7%, M^+-F), 511 (100%, M^+-CHF_2), 491 (2%, M^+-CHF_2, HF), 334 (5%, M^+-Ligand ≙ $C_8H_5F_4$, CHF_2), 177 (2%, $C_8H_5F_4^+$); *m*/e* = 471.8 (511 → 491).

$C_{24}H_{15}F_{12}P$ (562.33) Ber. C 51.24 H 2.67
Gef. C 51.43 H 2.65

Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]phosphanoxid (13):

Die Oxidation von 20 mg (0.03 mmol) reinem 10 (GC-Kontrolle) in 2 ml Aceton mit 0.2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid bei 10°C

während 4 d führte zu ^{19}F-NMR-spektroskopisch reinem 13. Einmaliges Umlösen aus Ethanol nach Entfernen des Wasserstoffperoxids im Ölpumpenvakuum lieferte in 98% Ausbeute farblose Prismen vom Schmp. 231-231.5°C.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6) bei -60.8°C siehe Tab. 4, Seite 16. ^{19}F-NMR (Aceton-d_6) bei -2.7°C siehe Tab. 1-3, Seite 14-15, und Abb. 3. ^{31}P-NMR{^{1}H}(Aceton-d_6) bei 28°C: 28.29 (s, verbreitert).

MS (110°C , 70 eV): *m/e* = 578 (0.1%, M^+), 559 (8%, M^+-F), 543 (1%, M^+-O,F), 527 (38%, M^+-CHF_2), 507 (100%, M^+-CHF_2, HF), 401 (2%, M^+-$C_8H_5F_4$), 178 (84%, $C_8H_6F_4^+$), 107 (17%, $C_7H_4F^+$), 47 (1%, PO^+); *m*/e* = 487.8 (527 → 507).

$C_{24}H_{15}F_{12}OP$ (578.33) Ber. C 49.84 H 2.61
Gef. C 49.40 H 2.70

11.2 *Derivate des Arsans*

Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsan (11): Analog 10 wurde, ausgehend von 2.95 g (11.5 mmol) 8 und einem Äquivalent n-Butyllithium, 9 in situ erzeugt, mit 0.24 ml (520 mg, 2.87 mmol) Arsentrichlorid umgesetzt und 18 h bei Raumtemperatur sowie 5.5 h bei 60°C gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 2.64 g Öl, aus dem sich innerhalb einiger Stunden hellgelbe Kristalle abschieden, isoliert. Sechsmaliges Umkristallisieren aus Ethanol ergab 370 mg (22%) farblose, analysenreine Nadeln vom Schmp. 189.5-190°C.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6) bei -86.7 und 35.0°C siehe Tab. 4, Seite 16. ^{19}F-NMR (Aceton-d_6) bei -91.7°C siehe Tab. 1-2, Seite 14-15 und Abb. 4.

MS (100°C, 70 eV): *m/e* = 606 (73%, M^+), 587 (1%, M^+-F), 316 (18%, vermutlich $C_{16}H_{10}F_6^+$), 296 (34%, 316-HF), 265 (100%, M^+-CHF_2), 246 (36%, 316-F, CHF_2), 177 (6%, $C_8H_5F_4^+$), 51 (4%, CHF_2^+).

$AsC_{24}H_{15}F_{12}$ (606.28) Ber. C 47.55 H 2.49
Gef. C 47.53 H 2.75

Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsanoxid (14): 80 mg (0.13 mmol) reines 11 (GC-Kontrolle) wurden in 3.5 ml Aceton gelöst, mit 0.3 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt und nach 16 h Rührenlassen bei 75°C aufgearbeitet. Umkristallisation aus Ethanol erbrachte in 80% Ausbeute analysenreines 14 als farbloses, feinkristallines Pulver vom Schmp. 240-242°C (modifizierte Vorschrift nach Lit. 21a und 107).

^{1}H-NMR (Aceton-d_6) bei -47.0°C siehe Tab. 4, Seite 16. ^{19}F-NMR (Aceton-d_6) bei -23.3°C siehe Tab. 1-3, Seite 14-15 und Abb. 5.

MS (110°C, 70 eV): *m/e* = 622 (0.5%, M^+), 621 (5%, M^+-H), 571 (38%, M^+-CHF_2), 551 (6%, M^+-CHF_2, HF), 425 (52%, M^+-$C_8H_5F_4$, HF), 249 (100%, M^+-2 $C_8H_5F_4$, F), 91 (1%, AsO^+); *m*/e* = 531.7 (571 → 551).

$AsC_{24}H_{15}F_{12}O$ (622.28) Ber. C 46.32 H 2.43
Gef. C 46.26 H 2.47

11.3 *Derivate des Antimons*

Tris(2,6-dimethylphenyl)stiban (26): 2.22 g (12.0 mmol) 5 wurden in 5 ml trockenem Ether gelöst und bei -10°C unter Stickstoff mit einem Äquivalent n-Butyllithium/n-Hexan-Lösung versetzt. Nach 2 h Rührenlassen bei Raumtemperatur begann sich die Aryllithiumverbindung als kristallines, farbloses Pulver aus der Reaktionslösung abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzte man 7 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 0.91 g (4.0 mmol) Antimontrichlorid in 5 ml trockenem Ether bei -30°C wurde die Suspension 5 h bei 25°C und 2 h bei 50°C gehalten. Wegen der geringen Löslichkeit von 26 in Ether wurde vor der hydrolytischen Aufarbeitung mit gesättigter Ammoniumchloridlösung das Ether/n-Hexan-Lösungsmittelgemisch abdestilliert und der Reaktionsrückstand in Dichlormethan aufgeschlämmt. Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol führte zu 0.69 g (40%) farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 119.5-120.5°C, die analysiert wurden.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) bei 35°C: δ = 6.82-7.26 (m, 9 H, AB_2-Typ, ArH), 2.23 (s, 18 H, CH_3).

^{1}H-NMR (Aceton-d_6): keines der im Temperaturbereich von -103°C bis -30°C registrierten Spektren zeigt eine Verbreiterung oder

angedeutete Aufspaltung des Methylprotonensignals.

MS (80°C, 70 eV): *m/e* = 438 (75%, M^+), 436 (97%, M^+), 333 (62%, $M^+-C_8H_9$), 331 (80%, $M^+-C_8H_9$), 210 (12%, vermutlich dimerer Ligand ≙ $C_{16}H_{18}^+$), 209 (52%, $C_{16}H_{17}^+$), 105 (100%, Ligand ≙ $C_8H_9^+$); *m*/e* = 249-253 (Maxima bei 250.1 und 251.3, ber. für 438 → 333 bzw. 436 → 331).

$C_{24}H_{27}Sb$ (437.23) Ber. C 65.93 H 6.22
Gef. C 66.21 H 6.10

Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]stiban (12): Entsprechend der Synthesevorschrift für 11 tropfte man zu der aus 2.60 g (10.1 mmol) 8 und einem Äquivalent n-Butyllithium erzeugten Ether/n-Hexan-Suspension von 9 bei -70°C eine Lösung von 770 mg (3.37 mmol) Antimontrichlorid in 10 ml trockenem Ether. Nach Auftauen und 10 h Rührenlassen bei 30°C wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt, der farblose Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, die trübe Suspension mehrfach filtriert, im Vakuum eingeengt und das honiggelbe, in 75% Ausbeute isolierte Öl aus Ethanol kristallisiert. Der Schmp. der analysenreinen, farblosen Nadeln (40%) betrug nach mehrmaligem Umlösen aus Ethanol 154.5-155.5°C.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6) bei -86.7 und 35.4°C siehe Tab. 4, Seite 16.
^{19}F-NMR (Aceton-d_6) bei -106.1°C siehe Tab. 1-2, Seite 14-15 und Abb. 6.

MS (95°C, 70 eV): *m/e* = 654 (2%, M^+), 652 (3%, M^+), 635 (2%, M^+-F), 633 (3%, M^+-F), 477 (27%, $M^+-C_8H_5F_4$), 475 (36%, $M^+-C_8H_5F_4$), 319 (18%, $C_8H_5F_4SbF^+$), 317 (14%, $C_8H_5F_4SbF^+$), 297 (96%, $C_{16}H_{10}F_5^+$), 277 (55%, $C_{16}H_9F_4^+$), 265 (90%, $C_{15}H_9F_4^+$), 246 (100%, $C_{15}H_9F_3^+$), 177 (20%, $C_8H_5F_4^+$), 158 (27%, $C_8H_5F_4^+$-F).

$C_{24}H_{15}F_{12}Sb$ (653.12) Ber. C 44.14 H 2.32
Gef. C 44.13 H 2.37

11.4 *Erfolglose Umsetzungen*

Versuch einer Darstellung von Tris(2,6-dimethylphenyl)-stibanoxid: Die Umsetzung von 150 mg (0.343 mmol) 26 mit 0.8 ml 30proz. Wasserstoffperoxid in 10 ml Aceton analog den Synthesen von 13 und 14 ergab in quantitativer Ausbeute ein mikrokristallines Pulver, das sich ab 230°C langsam zersetzte. Eine eindeutige Strukturzuweisung erlaubte das vorhandene Datenmaterial nicht. Zwar wies die deutliche Tieffeldverschiebung der ^{1}H-NMR-Signale im Vergleich zu 26 auf die Bildung von Sauerstoffderivaten von 26 hin, die bis -98°C registrierten ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren zeigten aber nicht die für gehinderte Rotation um die C_{ar}-SbO-Bindung zu erwartende Aufspaltung des Methylprotonensignals Sowohl die C,H-Analyse, deren Werte weit unter den für 28 berechneten Werten lagen, als auch die Massenspektren, die im Bereich des Molekülpeaks nicht mit der Struktur von 28 in Einklang zu bringende Signale aufwiesen, sprachen

gegen eine erfolgreiche Synthese. Es ist anzunehmen, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, wie in Lit. 39 beschrieben, polymeres Tris(2,6-dimethylphenyl)stibanoxid gebildet wurde.

Versuch einer Darstellung von Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]arsansulfid: 102 mg (0.17 mmol) analysenreines 11 wurden mit der vierfachen Menge an feinkristallinem Schwefel zur Umsetzung gebracht. Weder nach 5 d Zusammenschmelzen der beiden Komponenten bei 125-135°C, noch nach 6 d Erhitzen des Reaktionsgemisches in *o*-Dichlorbenzol bei Siedetemperatur [33,36] wies das ^{19}F-NMR-Spektrum des kristallinen Rohproduktes zusätzliche, auf die Entstehung von 24 weisende Signale auf.

12. *Sechsfach m-substituierte Triarylverbindungen*

12.1 *Derivate des Phosphors*

Tris(3,5-dimethylphenyl)phosphanoxid (40): 2.28 g (12.3 mmol) 31 wurden in 5 ml trockenem Ether gelöst, bei -78°C während 35 min mit einem Äquivalent n-Butyllithium versetzt und 10 h bei 20°C gerührt. Zur hellgelben Suspension der Lithiumverbindung 36 wurden bei -78°C 0.28 ml (3.08 mmol) frisch destilliertes Phosphorylchlorid, gelöst in 5 ml trockenem Ether, getropft; das Reaktionsgemisch wurde aufgetaut, 2.5 h bei 40°C gerührt, das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgeschlämmt und analog 10 weiter aufgearbeitet. Die öligen Anteile des

Rückstandes wurden durch Elution mit Ether/Ethanol (1:1) abgetrennt und die verbliebenen Kristalle mehrfach aus Ether umkristallisiert. Die Analysenprobe (41%) der farblosen, verzerrt oktaedrischen Kristalle wies einen Schmp. von 205-205.5°C auf.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ = 7.38 (s, breit, 3 H, *p*-ArH), 7.20 (s, breit, 6 H, *o*-ArH), 2.30 (s, 18 H, CH_3).

^{31}P-NMR{^{1}H}(Aceton-d_6): δ = 31.19 (s).

MS (110°C, 70 eV): *m/e* = 362 (100%, M^+), 361 (87%, M^+-H), 347 (33%, M^+-CH_3), 257 (12%, M^+-Ligand ≙ C_8H_9), 255 (13%), 242 (2%, M^+-C_8H_9, CH_3), 105 ($C_8H_9^+$); *m*/e* = 332.6 (362 → 347).

$C_{24}H_{27}PO$ (362.45) Ber. C 79.53 H 7.50
Gef. C 79.59 H 7.51

Tris[3,5(difluormethyl)phenyl]phosphanoxid (39): Zu der aus 2.60 g (10.1 mmol) 37 und einem Äquivalent n-Butyllithium bei -50 bis -60°C hergestellten dunkelbraunen Suspension des Lithiumderivates 35 fügte man innerhalb einer Stunde bei -70°C 0.260 ml (409 mg, 2.98 mmol) Phosphortrichlorid in 5 ml trockenem Ether zu, ließ das Reaktionsgemisch auftauen und arbeitete nach 10 h Rühren lassen bei Raumtemperatur und 4 h bei 40°C entsprechend der Vorschrift für 10 auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 1.57 g (91%) dunkelrotbraunes Öl. Die sich im Laufe von 3 d abgeschiedenen, gelben Kristalle

wurden abgetrennt, mit 0.5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid in 5 ml Aceton umgesetzt und 2 h bei 30°C gerührt. Nach Entfernen des Wasserstoffperoxids im Ölpumpenvakuum blieben 270 mg rohes 39. Mehrfaches Umlösen aus Ethanol lieferte 200 mg (12%) analysenreines 39 als farbloses, feinkristallines Pulver vom Schmp. 133-134°C.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ = 8.34 (s, breit, 3 H, *p*-ArH), 8.14 (s, breit, 6 H, *o*-ArH), 7.09 (t, 6 H, CHF_2, $^2J_{HF}$ = 55.4 Hz).
^{19}F-NMR (Aceton-d_6): δ = -112.56 (-10591.75 Hz), (d, CHF_2, $^2J_{HF}$ = 55.0 Hz).
^{19}F-NMR (Vinylchlorid): Die im Bereich von -104.5 bis -165.5°C registrierten Spektren wiesen ab -135°C eine kontinuierliche Linienverbreiterung auf. Ab -150°C beobachtete man nur mehr ein breites Signal; dies ist jedoch wahrscheinlich auf die zunehmende Viskosität der Lösung und nicht auf eine verlangsamte intramolekulare Rotation zurückzuführen.

^{31}P-NMR{^{1}H} (Aceton-d_6): δ = 28.1 (s).

MS (130°C, 70 eV): *m/e* = 578 (100%, M^+), 559 (34%, M^+-F), 558 (41%, M^+-HF), 527 (25%, M^+-CHF_2), 401 (31%, M^+-Ligand ≙ $C_8H_5F_4$), 385 (25%, M^+-$C_8H_5F_4$, O), 158 (13%, $C_8H_5F_4^+$-F); *m*/e* = 480.5 (578 → 527).

$C_{24}H_{15}F_{12}PO$ (578.33) Ber. C 49.84 H 2.61
Gef. C 49.81 H 2.56

12.2 *Derivate des Methans*

Tris(3,5-dimethylphenyl)methanol (42). - *Vorschrift 1 (mit Kohlendioxid)* [84]: Ausgehend von äquimolaren Mengen (150 mmol) 31 (27.78 g) und n-Butyllithium wurde in 300 ml trockenem Ether das Lithiumderivat 36 synthetisiert, 2/3 der Suspension abgetrennt, mit 60 ml Ether verdünnt, bei 10°C 100 mmol trockenes CO_2 eingeleitet, nach 5 h Erhitzen unter Rückfluß mit verd. Natronlauge hydrolysiert und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das in 75proz. Ausbeute anfallende hellgelbe, rohe Keton vom Schmp. 105-109°C (Lit. 110°C) [84c] wurde in 80 ml trockenem Ether gelöst, die verbliebene Suspension von 36 langsam zugegeben, 10 h auf 40°C erhitzt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan wurden 6.4 g (37%) 42 als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 154-156°C (Lit. 158°C) [84b] isoliert.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.9 (m, breit, 9 H, ArH), 2.63 (s, 1 H, OH), 2.24 (s, 18 H, CH_3). Bis einschließlich -90°C (Lösungsmittel: Aceton-d_6) konnte keine Veränderung der Linienform des Methylprotonensignals beobachtet werden.

IR (KBr): 3600 m (C-OH); 3035-3005 sschw (C_{ar}-H); 2960 m (CH); 1760, 1610 schw (1,3,5-trisubst.Aromat); 1169, 1141 m (C-O); 850 s; 750 cm^{-1}, s.

MS (85°C, 70 eV): *m/e* = 344 (43%, M^+), 239 (100%, M^+-Ligand = C_8H_9), 133 (71%, M^+-2 C_8H_9, H), 105 (29%, $C_8H_9^+$); *m*/e* =

166.05 (344 → 239), 74.01 (239 → 133).

Vorschrift 2 (mit Chlorameisensäure-ethylester): 1.90 g (10.3 mmol) 31, gelöst in 5 ml trockenem Ether, wurden mit einem Äquivalent n-Butyllithium versetzt, 9 h bei 40°C gerührt, auf -60°C gekühlt, mit 0.32 ml (3.35 mmol) Chlorameisensäure-ethylester, gelöst in 5 ml Ether, zur Reaktion gebracht und nach 2 h Erwärmen auf 50°C mit Eis/Wasser hydrolysiert. Nach Trocknen der organischen Phase ergab das Umlösen von 700 mg Rohkristallisat aus Pentan feinkristallines 42 (22%) vom Schmp. 154.5-156°C.

Tris(3,5-dimethylphenyl)methan (43): Zu einer Suspension von 0.11 g (2.90 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 3 ml trockenem Ether tropfte man zunächst entsprechend Lit. 108a 0.39 g (2.90 mmol) frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in 3 ml Ether, nach 5 min 1.00 g (2.90 mmol) 42 in 6 ml Ether, rührte die Suspension 2 h bei Raumtemperatur, um dann mit verd. Schwefelsäure zu hydrolysieren. Nach Extraktion mit Ether isolierte man 0.88 g (92%) farbloses, feinkristallines Material, das nach Umkristallisation aus Ethanol einen Schmp. von 104.5-106°C (Lit. 108°C) [108b] aufwies.

^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ = 6.82 (s, breit, 3 H, *p*-ArH), 6.76 (s, breit, 6 H, *o*-ArH), 5.32 (s, 1 H, Ph_3C-H), 2.20 (s, 18 H, $-CH_3$); keines der bis -93°C aufgenommenen Tieftemperaturspektren wies eine Veränderung der Methylprotonensignale auf.

MS (70°C, 70 eV): *m/e* = 328 (100%, M^+, 313 (85%, M^+-CH_3), 298 (2%, M^+-2 CH_3), 283 (2%, M^+-3 CH_3), 223 (53%, M^+-Ligand = C_8H_9), 207 (32%, M^+- C_8H_9, CH_3, H).

Tris(3,5-dimethylphenyl)methylbromid (45): Eine Lösung von 1.00 g (2.90 mmol) 42 in 10 ml Ether wurde unter Kühlung mit 1.00 ml (13.34 mmol) Acetylbromid versetzt [88]. Nach 15 h bei Raumtemperatur engte man im Vakuum ein und reinigte das hellgelbe Kristallpulver durch Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:1.5). Die Ausbeute an analysenreinen, farblosen Kristallen vom Schmp. 204-205°C (unter Zersetzung) betrug 61%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.86 (s, breit, 9 H, ArH), 2.22 (s, 18 H, CH_3).

MS (110°C, 70 eV): *m/e* = 408 (0.3%, M^+), 406 (0.3%, M^+), 327 (100%, M^+-Br), 328 (58%, M^+-Br, H), 313 (23%, M^+-Br, CH_3), 297 (7%, M^+-Br, 2 CH_3), 207 (9%, M^+-Br, CH_3, C_8H_9); *m*/e* = 299.5 (328 → 313).

$C_{24}H_{27}Br$ (407.40) Ber. C 73.71 H 6.68
Gef. C 73.55 H 6.51

Tris[3,5-bis(difluormethyl)phenyl]methanol (41): Zu 1.80 g (7.0 mmol) 37 in 5 ml trockenem Ether wurden bei -78°C während 15 min 4.3 ml (7.0 mmol) n-Butyllithium/n-Hexan-Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich hellbraun und man beobachtete nach 10 min die Bildung von schwerlöslichem 35. (Die Hydrolyse einer nach 2.5 h Rühren bei -78°C entnommenen

Substanzprobe mit 2 N Salzsäure ergab laut Gaschromatogramm und ^1H- bzw. ^{19}F-NMR-Spektren der isolierten, farblosen Flüssigkeit 34, daß unter den so gewählten Reaktionsbedingungen 37 quantitativ in 35 übergeführt wurde). Nach Zugabe von 0.2 ml (2.1 mmol) Chlorameisensäure-ethylester, gelöst in 5 ml Ether, ließ man die dunkelrote, klare Reaktionslösung auftauen und verfuhr analog 42 (Vorschrift 2). Zur Reinigung des erstarrten, hellbraunen Öls (2.75 g), das entprechend einem Gaschromatogramm neben 41 geringe Mengen (10%) an 1,1-Bis(difluormethyl)phenyl-1-pentanol enthielt, mußte auf die HPLC-Technik zurückgegriffen werden. Probetrennungen an einer sorgfältig äquilibrierten analytischen SiO_2-Säule zeigten, daß mit n-Hexan/Essigester (10:1, v/v) bei 55 bar und 25°C während 15 min eine Auftrennung in sechs Komponenten möglich wurde. Insgesamt wurden 1.57 g rohes 41 in sechzehn Portionen an der entsprechenden präparativen SiO_2-Säule aufgetrennt. Die Ausbeute an reinem, farblosem Öl 41, der Fraktion mit der längsten Retentionszeit, schwankte zwischen 30 und 50%. Analysenreines Material wurde durch doppelte HPLC-Reinigung erhalten; diese Probe erstarrte innerhalb von 3 h zu einer mikrokristallinen, hellgelben Masse vom Schmp. 75-77°C.

^1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.66 (s, 3 H, *p*-ArH), 7.55 (s, 6 H, *o*-ArH), 6.63 (t, 6 H, CHF_2, $^2J_{HF}$ = 55.5 Hz), 3.34 (s, breit, 1 H, C-OH).

^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -116.26 (-10939.6 Hz), (m, 12 F, $^2J_{HF}$ = 55.99 Hz und $^4J_{HF}$ = 0.92 Hz).

Weder die ^{19}F-Tieftemperatur-NMR-Spektren einer Vinylchlorid-lösung (bis -146°C) noch die einer Acetonitril-d_3-Lösung (bis -48°C) von 41 zeigten das die gehinderte intramolekulare Rotation belegende [ABXCDY]$_3$-Spektrum. Die beobachtbare Linienverbreiterung ab -128°C hatte ihre Ursache in der zunehmenden Viskosität der Probenlösung.

MS (90°C, 70 eV): *m/e* = 560 (2%, M^+), 384 (28%, M^+-Ligand ≙ $C_8H_5F_4$ H), 383 (100%, M^+-$C_8H_5F_4$), 205 (81%, M^+-2 $C_8H_5F_4$, H), 177 (25%, $C_8H_5F_4^+$), 51 (3%, CHF_2^+).

$C_{25}H_{16}F_{12}O$ (560.378) Hochauflösung: Ber. 560.101 Gef. 560.103

Ber. C 53.58 H 2.88
Gef. C 53.62 H 3.06

Tris[3,5-bis(difluormethyl)phenyl]methylbromid (44): Die Umsetzung von 160 mg HPLC-gereinigtem 41 mit 5 ml frisch destilliertem Acetylbromid [88] ergab nach 10 h Rührenlassen bei 40°C und destillativer Aufarbeitung ein hellgelbes Öl, das innerhalb von 2 d in der Kälte kristallisierte. Im Massenspektrum der pulvrigen Substanz vom Schmp. 112-115°C fanden sich keine Signale, die dem Ausgangsmaterial 41 zugeordnet werden konnten. Ebenso fehlte der Molekülpeak (622/624) für 44, wohl aber existierten Signale , die den Ionen M^+-H, M^+-F,

M^+-CHF_2, M^+-Br, M^+-(Br,F) zuzuordnen waren. Einen weiteren Beleg für die erfolgreiche Synthese bildete das ^{1}H-NMR-Spektrum: es fehlte das Signal der OH-Gruppe und die Verschiebungsdifferenz zwischen den *o*- und *p*-Arylprotonen hatte sich im Vergleich zu **41** vergrößert. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit und der geringen zur Verfügung stehenden Mengen an **44** wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet und für die folgenden Umsetzungen jeweils frisch synthetisiertes Material verwendet.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.75 (s, 3 H, *p*-ArH), 7.51 (s, 6 H, *o*-ArH), 6.69 (t, 6 H, CHF_2, $^2J_{HF}$ = 55.8 Hz).

^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -116.55 (-10965.02 Hz), (m, CHF_2, $^2J_{HF}$ = 55.87 Hz und $^4J_{HF}$ = 0.87 Hz).

Die ^{19}F-NMR-spektroskopische Untersuchung einer Dimethylether-d_6-Lösung von **44** im Temperaturbereich von -61 bis -159°C lieferte keinerlei Hinweise über eine Verlangsamung der intramolekularen Rotation. Selbst bei -159°C blieb die Dublett-Struktur des ^{19}F-NMR-Spektrums unverändert.

MS (100°C, 70 eV): *m/e* = 623 (.1%, M^+-H), 621 (.1%, M^+-H), 605 (1.7%, M^+-F), 603 (1.8%, M^+-F), 573 (.2%, M^+-CHF_2), 571 (.2%, M^+-CHF_2), 543 (100%, M^+-Br), 524 (4%, M^+-Br, F), 493 (16%, ?), 492 (1.7%, M^+-Br, CHF_2), 473 (3%, M^+-Br, HF, CHF_2), 441 (16%, M^+-Br, 2 CHF_2), 177 (3%, Ligand = $C_8H_5F_4$, bei 75-80°C, 70 eV), 51 (1%, CHF_2^+); *m*/e* = 445.8 (543 → 492).

12.3 *Erfolglose Umsetzungen*

Umsetzung von 3,5-Bis(difluormethyl)phenyllithium (35) *mit Phosphorylchlorid:* Zu der in situ aus 2.18 g (8.48 mmol) 37 (wie für 41 beschrieben) erzeugten Lithiumverbindung 35, wurde bei -78°C während 15 min eine Lösung von 0.22 ml (2.40 mmol) Phosphorylchlorid in 5 ml Ether getropft. Die dunkelviolette Lösung wurde nach 1 h langsam aufgetaut und 3 h bei 45°C gerührt. Aus dem schwarzbraunen, heterogenen Reaktionsgemisch wurden nach hydrolytischer Aufarbeitung 1.75 g dunkelrotes, glasig erstarrendes Öl isoliert. Die ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren wiesen im wesentlichen zwei CHF_2-Signale auf. Kristallisationsversuche durch Animpfen mit bereits isoliertem 39 scheiterten, ebenso die destillative Trennung im Hochvakuum.

Umsetzung von Tris[3,5-bis(difluormethyl)phenyl]methanol (41) *mit Antimonpentachlorid:* Es wurde versucht, entsprechend der in Lit. 14a angegebenen Vorschrift [89] das Tris[3,5-bis-(difluormethyl)phenyl]-carbenium-hydroxypentachlorantimonat in situ darzustellen. Diese Versuche wurden im NMR-Probenmaßstab durchgeführt: Ein im Hochvakuum ausgeheiztes, mit trockenem Stickstoff gefülltes NMR-Röhrchen wurde auf der Analysenwaage gewogen, 41 unter Stickstoff in das Röhrchen gegeben, nach erneuter Wägung so viel Dichlormethan/Dichlormethan-d_2 (1:1, v/v) zugegeben, daß eine NMR-Messung möglich wurde und ein drittes Mal gewogen. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und mit der berechneten Menge der frisch destillierten

Lewissäure überschichtet. Während des sehr langsamen Auftauens wurde der Röhrcheninhalt gut durchgemischt und im Anschluß die Probe sofort ^{19}F-NMR-spektroskopisch gemessen. Weder die Umsetzung von 80 mg (0.14 mmol) 41 mit fünf Äquivalenten Antimonpentachlorid noch die von 20 mg (0.04 mmol) 41 mit einem Äquivalent Antimonpentachlorid waren erfolgreich. In jedem Fall färbte sich das Reaktionsgemisch sofort nach Zugabe der Lewissäure kurzzeitig kanariengelb - dies spricht für die Bildung des Carbenium-Ions 46 - wurde dann aber innerhalb weniger Minuten dunkelbraungelb bis braunschwarz. Die sofort im Anschluß an die Umsetzung aufgenommenen ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektren zeigten je nach zugegebener Menge an Antimonpentachlorid unterschiedliche Signale; immer fehlte jedoch die für die CHF_2-Gruppe typische Multiplettstruktur. Die im ^{19}F-NMR-Spektrum detektierten Verschiebungen lagen im Bereich von δ = -56 bis -135. Ein Vergleich mit Literaturdaten lehrt [90], daß unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen in Folgereaktionen Antimonfluoride gebildet wurden.

Umsetzung von Tris[3,5-bis(difluormethyl)phenyl]methylbromid (44) *mit Bortribromid:* 90 mg (0.14 mmol) 44 wurden wie oben beschrieben mit Bortribromid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich während des Auftauens gelb, orange und schließlich dunkelbraun unter gleichzeitiger Bildung eines schwerlöslichen, farblosen, feinkristallinen Niederschlags. Weder das ^{1}H-NMR noch das ^{11}B-NMR-Spektrum der überstehenden,

dunkelbraunen Reaktionslösung ließen annehmen, daß das Carbenium-Ion 46 entstanden war. Versuche, den Niederschlag in Acetonitril oder Dichlormethan, den für derartige Carbenium-Ionen typischen Solventien, zu lösen, schlugen fehl.

Versuche, das Carbenium-Ion 46 aus 41 bzw. 44 durch Zugabe einer schwächeren Lewissäure wie Bortrifluorid-Etherat zu erzeugen, scheiterten ebenfalls. Die schwache Färbung der Reaktionslösung ließ annehmen, daß es in geringem Maß zur Dissoziation kam. ^{19}F-NMR-Spektren bis -90°C in Dichlormethan/Acetonitril zeigten keine Veränderungen, die eine Bildung des Carbenium-Ions 46 und eine eingeschränkte intramolekulare Rotation hätten belegen können.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es bestätigte sich die Arbeitshypothese, daß nach Einführung von CHF_2-Sondengruppen in alle *o*-Positionen unsubstituierter pyramidaler Triarylverbindungen ideale Modellverbindungen zum Studium der korrelierten intramolekularen Isomerisierungsprozesse mittels dynamischer ^{19}F-NMR-Spektroskopie zur Verfügung stehen.

2. Mit der Synthese von 1-Brom-2,6-bis(difluormethyl)benzol (8) wurden auf einfache Weise die sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Tris[2,6-bis(difluormethyl)phenyl]-Derivate des Phosphors und Arsens sowie der entsprechenden Oxide zugänglich. Im Falle des Antimons wurde nur das Stiban erhalten.

3. In allen Fällen belegen die ^{19}F-NMR-Tieftemperaturspektren das Vorliegen der Propellerkonformation in Lösung. Damit wird die bisher in der Literatur vorgenommene Extrapolation von der Geometrie gemischt substituierter Ar_3ZL- und Ar_3Z-Systeme auf den Grundkörper mit drei identisch substituierten Arylringen hinfällig.

4. Eine graphentheoretische Analyse erlaubte die Festlegung der für alle denkbaren Permutationsmechanismen zu erwartenden Spinsysteme der zeitlich gemittelten ^{19}F-NMR-Spektren bei hoher Temperatur und die Ermittlung der Art und Zahl der in diesen Spinsystemen auftretenden gemittelten Kopplungsparameter.

5. Unter Einsatz von iterativen Rechenprogrammen gelang die quantitative Analyse der statischen und dynamischen ^{19}F-NMR-Spektren aller Verbindungen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die dynamische Analyse lieferte den direkten Beweis für die generelle energetische Bevorzugung des "Zwei-Ring-Flip-Mechanismus" (M_2): Sowohl bei der Isomerisierung der sterisch anspruchsvollsten Verbindung, dem Phosphanoxid, als auch bei der am wenigsten gehinderten Verbindung, dem Stiban, konnten Beimischungen anderer Mechanismen ausgeschlossen werden.

6. Die hohe Präzision der aus der dynamischen Analyse stammenden Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur erlaubte eine zuverlässige Aufspaltung der freien Aktivierungsenthalpien in enthalpische und entropische Beiträge. Es wurde gezeigt, daß die so erhaltenen negativen Aktivierungsentropien einer detaillierten und semiquantitativen Interpretation auf der Basis der statistischen Thermodynamik zugänglich sind.

7. Zur unabhängigen Bestätigung der durch iterative Bandenformanalyse ermittelten Zuordnung der vier ^{19}F-Verschiebungen wurde die DANTE-Pulssequenz, ein Magnetisierungstransfer-Experiment, erstmals zur Untersuchung stark gekoppelter Spin-Systeme bei chemischem Austausch herangezogen.

8. Um eine quantitative Analyse der Pulsexperimente zu ermöglichen, wurde eine allgemeine quantenmechanische Dichtematrixtheorie der selektiven Magnetisierungsübertragung für chemischen Austausch entwickelt und ein entsprechendes Rechenprogramm geschrieben.

9. Es zeigte sich, daß die Einführung der CHF_2-Gruppe in die *m*-Positionen unsubstituierter Triarylverbindungen keine die Isomerisierungsprozesse charakterisierenden Informationen liefert. Selbst für die sterisch anspruchsvollen Vertreter dieser Verbindungsklasse, das Phosphanoxid, das Carbinol oder das Triarylbrommethan zeigten die bis $-160^{\circ}C$ aufgenommenen ^{19}F-NMR-Spektren keine auf gehinderte Rotation verweisende Linienformveränderung.

LITERATURVERZEICHNIS UND FUSSNOTEN

1. Übersichtsartikel: a) *K.Mislow*, *D.Gust*, *P.Finocchiaro* und *R.J.Boettcher*, Top.Curr.Chem. **47**, 1 (1974); b) *K. Mislow*, Acc.Chem.Res. **9**, 26 (1976).

2. Neueste, nicht unter 1. erfasste und später nicht zitierte Arbeiten: a) *S.E.Biali* und *Z.Rappoport*, J.Am. Chem. Soc. **103**, 7350 (1981); b) *Y.Ito*, *Y.Umehera*, *K. Nakamura*, *Y.Yamada* und *T.Matsuura*, J.Org.Chem. **46**, 4359 (1981); c) *C.A.Johnson*, *A.Guenzi* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **103**, 6240 (1981); d) *A.J.Bellamy*, *R.O. Gould* und *M.D.Walkinshaw*, J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, **1981**, 1099; e) *W.Y.Lam* und *J.C.Martin*, J.Org.Chem. **46**, 4458 (1981); f) *J.C.Barnes*, *J.D.Paton*, *J.R.Damewood, Jr.*, und *K.Mislow*, ibid. **46**, 4975 (1981); g) *F.Cozzi*, *A.Guenzi*, *C.A.Johnson* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **103**, 957 (1981); h) *H.Jawamura* und *Y.Kawada*, ibid. **103**, 958 (1981); i) *P. Finocchiaro*, *A.Recca*, *F.A.Bottino*, *F.Bickelhaupt*, *R.van Veen*, *H.Schenk* und *J.D.Schagen*, ibid. **102**, 5594 (1980).

3. Tetraarylverbindungen: a) *M.G.Hutchings*, *C.A.Maryanoff* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **95**, 7158 (1973); b) *M.G. Hutchings*, *J.D.Andose* und *K.Mislow*, ibid. **97**, 4562 (1975).

4. Übersichtsartikel: a) *G.Binsch* und *H.Kessler*, Angew.Chem. Int.Ed.Engl. **19**, 411 (1980); b) *J.Sandström*, Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, London, 1982.

5. a) *A.Rieker* und *H.Kessler*, Tetrahedron Lett. **1969**, 1227; b) *H.Kessler*, *A.Moosmayer* und *A.Rieker*, Tetrahedron **25**, 287 (1969).

6. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme der unkorrelierten Rotationen.

7. Übersichtsartikel: a) *D.Gust* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **95**, 1535 (1973); b) *F.Strohbusch*, Tetrahedron **28**, 1915 (1972); c) *F.Strohbusch*, ibid. **30**, 1261 (1974); d) *D.Hellwinkel*, *M.Melan* und *C.F.Degel*, ibid. **29**, 1895 (1973).

8. a) *J.D.Andose* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **96**, 2168 (1974); b) *M.R.Kates*, *J.D.Andose*, *P.Finocchiaro*, *D.Gust* und *K.Mislow*, ibid. **97**, 1772 (1975); c) *J.P.Hummel*, *E.P.Zurbach*, *E.N.DiCarlo* und *K.Mislow*, ibid. **98**, 7480 (1976).

9. a) *J.F.Blount* und *K.Mislow*, Tetrahedron Lett. **1975**, 909; b) *J.F.Blount*, *C.A.Maryanoff* und *K.Mislow*, ibid. **1975**, 913; c) *M.J.Sabacky*, *S.M.Johnson*, *J.C.Martin* und *J.C.Paul*, J.Am. Chem.Soc. **91**, 7542 (1969); d) *R.A.Shaw* und *M.Woods*, Chem. Ind. (London) 1971, 151; e) *R.Glaser*, *J.F.Blount* und *K. Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **102**, 2777 (1980); f) *A.N.Sobolev*, *L.A.Chetkina*, *I.P.Romm* und *E.N.Gur'yanova*, Zh.Strukt.Khim. **17**, 103 (1976); g) *E.Bye*, *W.B.Schweiger* und *J.D.Dunitz*, J.Am.Chem.Soc. **104**, 5893 (1982).

10. *P.Andersen*, Acta Chem.Scand. **19**, 622 (1965).

11. Der Begriff "Flip"-Mechanismus, der für Stereoisomerisierungen vom Typ der Enantiomerisierung steht, wurde von *Kurland* im Zusammenhang mit DNMR-Studien an Triarylcarbenium-Ionen geprägt: a) *A.K.Colter, I.I.Schuster* und *R.J.Kurland*, J.Am.Chem.Soc. **87**, 2278 (1965); b) *R.J.Kurland, I.I.Schuster* und *A.K.Colter*, ibid. **87**, 2279 (1965); c) *I.I.Schuster, A.K.Colter* und *R.J.Kurland*, ibid. **90**, 4679 (1968).

12. *J.P.Hummel, D.Gust* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **96**, 3679 (1974).

13. a) *R.J.Boettcher, D.Gust* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **95**, 7157 (1973); b) *P.Finocchiaro, D.Gust* und *K.Mislow*, ibid. **95**, 8172 (1973); c) *P.Finocchiaro, D.Gust* und *K.Mislow*, ibid. **96**, 2165 (1974); d) *P.Finocchiaro, D.Gust* und *K.Mislow*, ibid. **96**, 2176 (1974); e) *P.Finocchiaro, D.Gust* und *K.Mislow*, ibid. **96**, 3198 (1974); f) *P.Finocchiaro, D.Gust* und *K.Mislow*, ibid. **96**, 3205 (1974); g) *R.Willem* und *C.Hoogzand*, Org.Magn.Reson. **12**, 55 (1979).

14. Auf die überragende Qualität der CHF_2-Sondengruppe für mechanistische DNMR-Studien wurde bereits einmal in ähnlichem Zusammenhang zurückgegriffen: a) *J.W.Rakshys, Jr., S.V.McKinley* und *H.H.Freedman*, J.Am.Chem.Soc. **92**, 3518 (1970); b) *J.W.Rakshys, Jr., S.V.McKinley* und *H.H.Freedman*, ibid. **93**, 6522 (1971).

15. a) *D.S.Stephenson* und *G.Binsch*, J.Magn.Reson. **32**,145(1978); b) *D.S.Stephenson* und *G.Binsch*, ibid. **30**,625 (1978); c) *D.S.Stephenson* und *G.Binsch*, QCPE **10**, 365 (1978).

16. Teile der hier beschriebenen Arbeit sind bereits veröffentlicht: *E.E.Wille*, *D.S.Stephenson*, *P.Capriel* und *G.Binsch*, J.Am.Chem.Soc. **104**, 405 (1982).

17. Handbook of Chemistry and Physics, Ed. *R.C.Weast*, CRC Press, Cleveland 1977.

18. a) *V.V.Negrebetskii*, *L.Ya.Bogel'fer*, *A.I.Bokanov*, *N.A. Rozanel'skaya* und *B.I.Stepanov*, Zh.Strukt.Khim. **19**, 628 (1978); b) *B.I.Stepanov*, *V.M.Matyuk*, *A.I.Bokanov* und *E.N.Karpova*, Zh.Obshch.Khim. **45**, 2096 (1975).

19. a) *H.Kessler*, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **9**, 219 (1970); b) *A.Rauk*, *L.C.Allen* und *K.Mislow*, ibid. **9**, 400 (1970); c) *J.B.Lambert*, Top. Stereochem. **6**, 19 (1971); d) *R.D. Baechter* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **92**, 3090 (1970); e) *A.Rauk*, *J.D.Andose*, *W.G.Frick*, *R.Tang* und *K.Mislow*, ibid. **93**, 6507 (1971); f) *K.Mislow* und *G.H.Senkler, Jr.*, ibid. **94**, 291 (1972); g) *K.Mislow*, ibid. **96**, 6904 (1976).

20. a) *K.Jones* und *E.F.Mooney*, Ann.Rep.NMR Spectrosc. **4**, 391 (1971); b) *J.Hilton* und *L.H.Sutcliffe*, Progr. NMR Spectrosc. **10/2**, 85 (1975).

21. a) *A.I.Bokanov*, *N.A.Rozanel'skaya* und *B.I.Stepanov*, Zh.Obshch.Khim. **44**, 760 (1974); b) *A.I.Bokanov*, *P.Yu.Ivanov*,

N.A.Rozanel'skaya und *B.I.Stepanov*, ibid. **47**, 769 (1977); c) *A.Michaelis*, Liebigs Ann.Chem. **315**, 43 (1901); d) *E.J. Halpern* und *K.Mislow*, J.Am.Chem.Soc. **89**, 5224 (1967).

22. *H.Gilman* und *R.D.Nelson*, ibid. **70**, 3316 (1948).

23. *H.W.Gschwend* und *H.R.Rodriguez*, Heteroatom-Faciliated Lithiations in Organic Reactions (Ed. W.G.Dauben), Bd. 26, S. 1, J.Wiley and Sons, New York 1979.

24. Die für die CHF_2-Gruppe berechnete Elektronegativität ist mit 2.81 erwartungsgemäß geringer als die der CF_3-Gruppe (2.99), liegt aber deutlich über dem Wert der CH_3-Gruppe (2.47): *N.Inamoto* und *S.Masuda*, Chem.Lett. 1982, 1003.

25. a) *R.Huisgen*, *W.Mack*, *K.Herbig*, *N.Ott* und *E.Annesar*, Chem.Ber. **93**, 412 (1960); b) Lit. 23, S. 14,15 und dort zitierte Literatur; c) *J.D.Roberts* und *D.Y.Curtin*, J.Chem.Am. **68**, 1658 (1946).

26. Eigene Experimente bestätigen dies: Die Lithierung der entsprechenden CH_3-substituierten Verbindung (5) bedarf deutlich höherer Reaktionstemperaturen und längerer Reaktionszeiten.

27. Im Laufe der ^{19}F-DNMR-Untersuchungen stellte sich heraus, daß analysenreines Material nicht unbedingt ^{19}F-NMR-spektroskopisch reinem Material entsprechen muß!

28. Die hier verwendete Notation wurde von *Haigh* vorgeschlagen: *C.W.Haigh*, J.Chem.Soc. A 1970, 1682.

29. a) *D.S.Stephenson* und *G.Binsch*, J.Magn.Reson. 37, 395 (1980); b) *D.S.Stephenson* und *G.Binsch*, QCPE 11, 378 (1979).

30. Die Strukturabhängigkeit geminaler- und Fernkopplungen zwischen ^{31}P- und ^{1}H- bzw. ^{13}C-Kernen wurde eingehend untersucht [18,31]. Unklar ist, inwieweit die für $^{2}J_{HP}$, $^{3}J_{HP}$, $^{3}J_{HC}$ und $^{4}J_{FF}$ aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten - z.B. die Korrelation von Kopplungskonstanten und dem Interplanarwinkel zwischen dem freien Elektronenpaar am P-Kern und dem koppelnden Kern - auf $^{4}J_{HP}$ und $^{4}J_{PF}$ übertragbar sind. Auch die Veränderung der $^{4}J_{PF}$-Werte beim Übergang von 10 zu 13 entzieht sich einer Interpretation. Die eindeutige Strukturzuweisung sollte sich aus den unentkoppelten ^{13}C-NMR-Tieftemperatur-Spektren von 10 und 13 ergeben, da die entsprechenden Spektren der CH_3-substituierten Verbindungen bereits interpretiert zur Verfügung stehen [18a]. Die Aufnahme dieser Spektren scheiterte einerseits an der Zersetzung von 10, andererseits, im Fall von 13, an einer zu geringen Probenkonzentration und der zu schlechten Auflösung der XL-100-Spektren.

31. a) *D.Hellwinkel* und *H.J.Wilfinger*, Chem.Ber. **105**, 3878 (1972); b) *G.R.Miller*, *A.W.Yankowsky* und *S.O.Grim*, J.Chem.Phys. **51**, 3185 (1969); c) *J.P.Albrand*, *D.Gagnaire*, *J.Martin* und *J.B.Roberts*, Bull.Soc.Chim.Fr. **1969**, 40; d) *D.P.Nichols*, J.Chem.Soc. A **1969**, 1472.

32. NMR and the Periodic Table,(Eds. *R.Harris* und *B.E.Mann*), Academic Press, London 1978.

33. *H.Schindlbauer* und *H.Lass*, Monatsh.Chem. **99**, 2460 (1968).

34. *J.Trotter*, Acta Crystallogr. **16**, 1187 (1963).

35. Da für 11 die As,F-Fernkopplungen nicht aufgelöst sind, kann auch das ^{13}C-NMR-Spektrum keine detaillierte Strukturzuweisung ermöglichen.

36. a) *W. La Coste* und *A.Michaelis*, Liebigs Ann.Chem. **201**, 244 (1880); b) *A.Michaelis*, ibid. **321**, 141 (1902); c) *D.H.Brown*, *A.F.Cameron*, *R.J.Cross* und *M.McLaren*, J.Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1459.

37. a) *K.L.Rogozlin*, *A.N.Rodionov*, *S.G.Smirnov*, *D.N.Shigorin*, *E.M.Panov* und *K.A.Kochesdov*, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 5, 1035 (1977); b) *A.N.Sobolev*, *I.P.Romm*, *V.K.Belsky* und *E.N.Guryanova*, J.Organomet.Chem. **179**, 153 (1979).

38. Es ist bekannt, daß die Verschiebungsdifferenzen diastereotoper Kerne Lösungsmittelabhängigkeit zeigen können [14].

39. a) *S.Saman* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/8, Thieme, Stuttgart 1978; b) *D.L.Venezky, C.W.Sink, B.A.Nevett* und *W.F.Fortescue*, J.Organomet.Chem. 35, 131 (1972).

40. a) Lit. 7a, S. 1543-1544; b) Lit. 13f, S. 3213; c) *J.G. Nourse* und *K.Mislow*, ibid. 97, 4571 (1975), S. 4577.

41. Übersichtsartikel: a) *A.Steigel* in "NMR Basic Principles and Progress" (*P.Diehl, E.Fluck* und *R.Kosfeld*, Eds.), Bd. 15, S. 1, Springer, Berlin 1978; b) "Chemical Applications of Graph Theory" (*A.T.Balaban*, Ed.), Academic Press, London 1976; c) *W.G.Klemperer* in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (Eds. *L.M.Jackman, F.A.Cotton*), S. 23, Academic Press, New York 1975.

42. Ist jeder der drei Arylringe unterschiedlich und unsymmetrisch substituiert, sind 2^3 Stereoisomere möglich. Diese Zahl vervierfacht sich wegen der Existenz eines Symmetriezentrums und der Propellergeometrie [7, 9e].

43. Bei den im folgenden Abschnitt 4 beschriebenen dynamischen Kalkulationen sind die zusätzlichen Kopplungen zu den jeweiligen Heteroatomen sehr wohl zu berücksichtigen.

44. Da das Modell 29 kein Symmetriezentrum aufweist, halbiert sich die Anzahl der maximal möglichen Stereoisomeren von 32 auf 16.

45. Dies entspricht dem in Lit. 47a) als "Concept of ordered molecule" bezeichneten Vorgehen.

46. Die arabischen Zahlen kennzeichnen die drei Arylringe.

47. a) *W.Hässelbarth* und *E.Ruch*, Theor.Chim.Acta **29**, 259 (1973); b) *W.G.Klemperer*, J.Am.Chem.Soc. **94**, 6940 (1972); c) *W.G.Klemperer*, ibid. **94**, 8360 (1972); d) *M.G.Hutchings*, *J.G.Nourse* und *K.Mislow*, Tetrahedron **30**, 1535 (1974); e) *J.G.Nourse*, Proc.Nat.Acad.Sci.USA **72**, 2385 (1975).

48. Man unterscheidet zwischen Kernpermutationen, die einer Rotation des gesamten Moleküls im Raum entsprechen (Rotationsäquivalenz) und denen, die zu neuen Isomeren führen. Abhängig von der Symmetrie des gesamten Moleküls bezeichnet man Permutationen als symmetrieäquivalent, wenn sie Umordnungen zwischen symmetrieäquivalenten Gerüstplätzen beschreiben. Faßt man die symmetrieäquivalenten Umordnungen mit den entsprechenden rotationsäquivalenten zu sog. Moden zusammen, entspricht dies einer energetischen Differenzierung zwischen den Permutationen, wie sie auch das Experiment liefern kann. Die Klasse von Umordnungen, die zu einer Mode gehören, besteht aus zwei Doppelnebenklassen bezüglich der Gruppe der symmetrieäquivalenten Operationen und deren die rotationsäquivalenten Operationen beinhaltenden Untergruppe (siehe Lit. 47a , S. 262-263 und Lit. 47c).

49. Operationen der Periodizität 2 entsprechen bei zweimaliger Anwendung der "Identitätsoperation".

50. *M.Tinkham*, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York 1964.

51. *R.J.Wilson*, Einführung in die Graphentheorie, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1976.

52. a) G_n: allgem. Symbol für eine endliche, *Abel*sche Gruppe; b) S_n: allgem. Symbol für eine Permutationsgruppe der Ordnung $n!$, die die Permutation n verschiedener Elemente beschreibt; c) *Klein*sche Vierergruppe: die nicht cyclische *Abel*sche Gruppe der Ordnung 4.

53. a) *A.Cayley*, Phil.Mag. 13, 19 (1857); b) *A.Cayley*, ibid. 67, 444 (1874); c) *A.Cayley*, Mathemat.Papers (Cambridge) 3, 242 (1891).

54. Die direkte Produktgruppe $(C_2)^n$ der Ordnung 2^n ist die Gruppe aus n unabhängigen Operationen der Periodizität 2. Unter den drei unabhängigen Operationen sind die energetisch entarteten Rotationen von M_1 , M_5 und M_6 zu verstehen. In den Graphen von Abb. 9 sind sie durch verschiedene Linien gekennzeichnet.

55. Für einfache Spinsysteme existieren bereits derartige Rechenprogramme: *Z.Luz* und *R.Naor*, Mol.Phys. 46, 891 (1982).

56. Auch *S.Holmes* hätte sich dieser Schlußfolgerung nicht entziehen können, denn: "That process (said *Holmes*) starts upon the supposition that when you have eliminated all which is impossible, then whatever remains, however improbable, must be the truth." *Sir A.C.Doyle*, The Case-Book of Sherlock Holmes, S. 57, Penguin Books, Harmondsworth, 1973.

57. *R.M.Lynden-Bell*, Progr.NMR Spectrosc. 2, 163 (1967).

58. a) *U.Fano* in "Lectures on the Many-Body Problem"(Ed. *E.R.Cainaniello*), Vol. 2, S. 217, Academic Press Inc., New York 1964. b) *C.N.Banwell* und *H.Primas*, Mol.Phys. 6, 225 (1963).

59. a) *G.Binsch*, Mol.Phys.15, 469 (1968); b) *G.Binsch*, J.Am. Chem.Soc. 91, 1304 (1969); c) *G.Binsch* in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (Eds. *L.M. Jackman* und *F.A.Cotton*), S. 45, Academic Press Inc., New York 1975.

60. *S.Szymanski*, *M.Witanowski* und *A.Gryff-Keller*, Ann.Rep. NMR Spectr. 8, 227 (1978).

61. *D.A.Kleier* und *G.Binsch*, J.Magn.Reson. 3, 146 (1970).

62. DNMR3: *D.A.Kleier* und *G.Binsch*, QCPE 165 (1970).

63. Die Temperaturabhängigkeit der ^{19}F-Verschiebungen der CHF_2-Gruppe ist bereits in den Arbeiten von *Freedman* [14] vermerkt.

64. *D.Höfner*, *D.S.Stephenson* und *G.Binsch*, J.Magn.Reson. 32, 131 (1978).

65. ACTPAR, *G.Binsch*, 1969. Eine moderne Version wurde von *T.Dürst*, Universität München, geschrieben.

66. Bei der hier beschriebenen Spektrenserie handelt es sich um die beste von insgesamt drei Serien, die jeweils mit neu synthetisiertem Material durchgeführt wurden.

67. *K.S.Hayes*, *M.Nagumo*, *J.F.Blount* und *K.Mislow*, J.Am.Chem. Soc. 102, 2773 (1980).

68. Dies ist auf den gegenüber der CH_3-Gruppe (2.0 A) etwas größeren *van-der-Waals*radius der CHF_2-Gruppe zurückzuführen. Letzterer sollte entsprechend den in Lit. 17 verzeichneten Werten bei etwa 2.3 A liegen.

69. a) *D.Höfner*, *I.Tamir* und *G.Binsch*, Org.Magn.Reson. 11, 172 (1978); b) *D.Höfner*, *S.A.Lesko* und *G.Binsch*, ibid. 11, 179 (1978).

70. a) *D.R.Stull*, *E.F.Westrum* und *G.C.Sinke*, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York 1969; b) *S.G.Frankiss* und *J.H.S.Green*, Statistical Methods for Calculating Thermodynamic Function in "Chemical Thermodynamics", (Specialist Periodical Report), Vol. 1, S. 268, The Chemical Society, London 1973.

71. S_{trans} wurde näherungsweise entsprechend der *Sackur-Tetrode*-Gleichung berechnet: S_{tr} = (3/2)RlnM + (3/2)RlnT + RlnV - 11.0731 [cal mol^{-1} K^{-1}].

72. a) Die Berechnung der Kernkoordinaten des Grundzustandes und der "Flip-Übergangszustände" wurde mit dem VIB-Programm, einer veränderten und teilweise völlig neugeschriebenen Version des MASTER SOTONVIB P-Programms [72b] durchgeführt. Gleichzeitig erlaubt dieses Programm die Berechnung der Hauptträgheitsmomente. Eingegeben werden die anhand von Röntgenstrukturen berechneten kartesischen Koordinaten des Z-bis(difluormethyl)phenyl-Segmentes (Z = P, As, PO, AsO oder Sb) und die entsprechenden Atomgewichte. Durch Rotation dieses Segmentes um die z-Achse um 120° und 240° werden stufenweise alle 52 Kernkoordinaten der Triarylverbindung erzeugt. Die pyramidale Geometrie erreicht man durch Kippen des Segmentes aus der xy-Ebene in Richtung der z-Achse um den Winkel β vor der beschriebenen Rotation. Um die Koordinaten der idealisierten Grund- und Übergangszustände berechnen zu können, mußte eine weitere Segmentrotation, diesmal um die x-Achse, programmiert werden. Alle so generierten Geometrien können mit Hilfe des ORTEP-Programms geplottet werden. b) MASTER SOTONVIB P-Programm, *M.Gardner* und *D.E.Rogers*, Chemistry Department, University of Southampton, unveröffentlicht.

73. a) *K.S.Pitzer*, J.Chem.Phys. **10**, 605 (1942); b) *J.E. Kilpatrick* und *K.S.Pitzer*, ibid. **17**, (1949); c) *K.S. Pitzer* und *W.D.Gwinn*, ibid. **10**, 428 (1942); d) *K.S. Pitzer*, ibid. **239** (1946).

74. *D.G.Lister*, *J.N.Macdonald* und *N.L.Owen*, Internal Rotation and Inversion, Academic Press, New York 1978.

75. *.C.Smith*, *R.A.Saunders*, *J.R.Nielsen* und *E.E.Ferguson*, J.Chem.Phys. **20**, 847 (1952).

76. *D.W.Scott*, *D.R.Douslin*, *J.F.Messerly*, *S.S.Todd*, *I.A. Hossenlopp*, *T.C.Kincheloe* und *J.P.McCullough*, J.Am.Chem. Soc. **81**, 1015 (1959).

77. *'.Diehl*, *P.M.Henricks* und *L.Niederberger*, Mol.Phys. **20**, 139 (1971).

78. *J.B.Lambert*, *R.J.Nienhuis* und *J.W.Keepers*, Angew.Chem. **93**, 553 (1981).

79. *G.Allen* und *S.Fewster*, Internal Rotation in Molecules (Ed. *W.J.Orville-Thomas*), Wiley, New York 1974, S. 255.

80. Dies geschah unter Verwendung des VIB-Programms [72].

81. *K.D.Bartle*, *G.Hallas* und *J.D.Hepworth*, J.Org.Magn.Reson. **5**, 479 (1973).

82. *B.M.Mikhailov* und *N.F.Kucherova*, Chem.Abstr. **47**, 5388 (1953).

83. a) *L.S.Chen*, *G.J.Chen* und *C.Tamborski*, J.Organomet.Chem. 215, 281 (1981); b) *W.E.Parham*, *C.K.Bradsher* und *D.C. Reames*, J.Org.Chem. **46**, 4804 (1981).

84. a) *A.C.Faber* und *W.Th.Nauta*, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas **61**, 469 (1942); b) *H.Gilman* und *P.R.van Ess*, J.Am.Chem.Soc.**55**, 1258 (1933); c) *J.Coops*, *W.Th.Nauta*, *M.J.E.Ernsting* und *A.C.Faber*, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas. **59**, 1109 (1940).

85. a) *B.J.Wakefield*, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford 1974; b) *H.Schöllkopf* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, 4.Aufl., S. 1, Thieme, Stuttgart 1971.

86. Das Massenspektrum wurde freundlicherweise von Herrn Dr. *W.Schäfer* (Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried) angefertigt.

87. a) *M.Gomberg*, Chem.Rev. **1**, 97 (1924); b) *C.S.Marvel*, *J. Whitson* und *H.W.Johnston*, J.Am.Chem.Soc. **66**, 415 (1944); c) *C.S.Marvel*, *H.W.Johnston*, *J.W.Mastin*, *J.Whitson* und *C.M.Himel*, ibid. **66**, 914 (1944); d) *W.E.Bachmann* und *M.C.Kloetzel*, J.Org.Chem. **2**, 356 (1937).

88. *A.Neunhoeffer*, Liebigs Ann.Chem. **509**, 115 (1934).

89. *W.M.Pasika*, Tetrahedron **22**, 557 (1966).

90. *J.-Y.Calves* und *R.J.Gillespie*, J.Am.Chem.Soc. **99**, 1788 (1977).

91. Inzwischen wurde die Stereoisomerisierung unsubstituierter Triarylphosphinoxide im Arbeitskreis *Dunitz* mit der dort entwickelten Struktur-Korrelations-Methode untersucht [9g]. Demzufolge kommt dem energetisch günstigsten Übergangszustand die "Zwei-Ring-Flip"-Geometrie zu, und die Aktivierungsenergie wird mit 1.5 - 2 kcal mol^{-1} abgeschätzt.

92. a) *S.Forsén* und *R.A.Hoffman*, Acta Chem. Scand. **17**, 1787 (1963); b) *S.Forsén* und *R.A.Hoffman*, J.Chem.Phys. **39**, 2982 (1963); c) *S.Forsén* und *R.A.Hoffman*, ibid. **40**, 1189 (1964); d) *R.A.Hoffman* und *S.Forsén*, ibid. **45**, 2049 (1966).

93. Exemplarische Arbeiten auf diesem Gebiet: a) *F.Anet* und *A.Bourn*, J.Am.Chem.Soc. **89**, 760 (1967); b) *J.R.Alger* und *J.H.Prestegard*, J.Magn.Reson. **27**, 137 (1977); c) *I.D. Campbell*, *C.M.Dobson*, *R.G.Ratcliffe* und *R.J.P.Williams*, ibid. **29**, 397 (1978); d) *P.L.Wessels* und *R.Pachter*, ibid. **38**, 365 (1980).

94. *S.Alexander*, J.Chem.Phys. **37**, 967 (1962).

95. a) *S.Schäublin*, *A.Höhener* und *R.R.Ernst*, J.Magn.Reson. **13**, 196 (1974); b) *R.R.Ernst*, *W.P.Aue*, *E.Bartholdi*, *A. Höhener* und *S.Schäublin*, Pure Appl.Chem. **37**, 47 (1974).

96. a) *P.Meakin* und *J.P.Jesson*, J.Magn.Reson. **11**, 182 (1973); b) *P.Meakin* und *J.P.Jesson*, ibid. **13**, 354 (1974); c) *A.D. Bain* und *J.S.Martin*, ibid. **29**, 125 (1978); d) *R.E.D. McClung* und *N.R.Krishna*, ibid. **29**, 573 (1978).

97. *K.Park*, Diplomarbeit, Universität München 1982.

98. a) *G.Bodenhausen*, *R.Freeman* und *G.A.Morris*, J.Magn.Reson. **23**, 171 (1976); b) *G.A.Morris* und *R.Freeman*, ibid. **29**, 433 (1978).

99. Disk System Accessory Operating Instruments, Publication No. 87-131-415, C675, Varian Instrument Division.

100. *W.Bunge* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. 1/2, 4.Aufl., S. 831, Thieme, Stuttgart 1959.

101. *A.Weissberger* und *E.S.Proskauer* in "Technique of Organic Chemistry", Bd. 7, Interscience, New York 1955.

102. Lit. 85b, S. 23.

103. Organikum, 10.Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

104. a) *J.Thiele* und *E.Winter*, Liebigs Ann.Chem. **311**, 353 (1900); b) *O.Bayer* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/2, S. 143, Thieme, Stuttgart 1954.

105. a) *W.R.Hasek*, J.Chem.Soc. **82**, 543 (1960); b) *E.Forche* in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/3, S. 84, Thieme, Stuttgart 1964; c) *Gmelin* Handbuch der anorganischen Chemie (Ed. Gmelin Institut für

Lebenslauf

Eva-Elisabeth Wille

geboren am 25.03.1955 in München

Eltern	Prof.Dr.F.Wille und Dr.G.Wille (geb. Huber)

Schule

1960-1965	Volksschule an der Grandlstraße in München
1965-1967	Elsa-Brandström-Gymnasium in München
1967-1974	Bert-Brecht-Gymnasium in München

Hochschule

WS 1974/75	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
28.04.1977	Vordiplom-Examen
04.05.1979	Hauptdiplom-Examen
01.06.1979	Diplomarbeit unter Anleitung von
29.02.1980	Prof.Dr.G.Binsch im Institut für Organische Chemie der Universität München
01.04.1980	Doktorarbeit unter gleicher Anleitung
01.05.1980	Einstellung als Praktikumsassistentin